

# Die Verteilung von Lithium, Beryllium und Bor in Phänokristallen von kalkalkalischen Gesteinen am Beispiel der Insel Nisyros (Ägäis)



Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde  
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen  
Gesamtfakultät  
der Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

vorgelegt von  
Diplom-Geologin

**Iris Sonntag**

Heidelberg 2007





# **Die Verteilung von Lithium, Beryllium und Bor in Phänokristallen von kalkalkalischen Gesteinen am Beispiel der Insel Nisyros (Ägäis)**

## **Inaugural - Dissertation**

zur Erlangung der Doktorwürde  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen  
Gesamtfakultät  
der Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

vorgelegt von  
Diplom-Geologin  
**Iris Sonntag**  
aus Schwalbach a.T., Hessen

Heidelberg, 2007

Gutachter:  
Prof. Dr. Rainer Altherr  
Prof. Dr. Alan B. Woodland

Tag der mündlichen Prüfung: 08.02.2008



*Auch aus Steinen, die dir in den Weg gelegt werden,  
kannst du etwas Schönes bauen.*

(Erich Kästner)



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>1</b>
<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>5</b>
1.1. Einführung . . . . .	5
1.2. Das Verhalten von Lithium, Beryllium und Bor . . . . .	6
1.3. Geologie des ägäischen Bogens . . . . .	13
1.4. Geologie von Nisyros . . . . .	15
1.5. Petrographische Modelle zur Magmagenese von Nisyros . . . . .	19
<b>2. Methoden</b>	<b>25</b>
2.1. Probennahme . . . . .	25
2.2. Probenaufbereitung . . . . .	25
2.3. Analytik . . . . .	26
<b>3. Petrographie</b>	<b>35</b>
3.1. Gefüge und Mineralbestand der Proben . . . . .	35
<b>4. Geochemie</b>	<b>57</b>
4.1. Hauptelemente der Minerale . . . . .	57
4.2. Lithium, Beryllium, Bor und Strontium in den Mineralen . . . . .	70
4.3. Lithium-Gehalte in den Mineralverwachsungen . . . . .	178
4.4. Lithium-Gehalte in Plagioklas . . . . .	181
4.5. Seltene Erden (SEE) in Plagioklas und Klinopyroxen . . . . .	183
4.6. Li-Isotopie der Plagioklase . . . . .	192
4.7. Sr-Isotopie der Plagioklase . . . . .	192
4.8. Hauptelementkonzentrationen und Li-, Be und B-Gehalte in der Matrix . . .	193
<b>5. Diskussion</b>	<b>195</b>
5.1. Verteilungskoeffizient von Li in Plagioklas . . . . .	195
5.2. Verteilung von Li, Be und B in den Mineralen . . . . .	200
5.3. Bor-Isotopenverhältnisse in der Glasmatrix (Nikia Laven) . . . . .	218
5.4. Seltene Erden (SEE) in Plagioklas und Klinopyroxen . . . . .	218
5.5. Sr-Isotopenverhältnisse der Plagioklase . . . . .	220
5.6. Diffusion . . . . .	222
<b>6. Schlussfolgerungen</b>	<b>233</b>

<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>235</b>
<b>Danksagung</b>	<b>247</b>
<b>A. Die Konzentration von Li-, Be-, B-, Fe- und An-Gehalten aller Plagioklasprofile</b>	<b>249</b>
<b>B. Abkürzungsverzeichnnis</b>	<b>253</b>
<b>C. Lithium, Beryllium, Bor, An- und Fe-Gehalt von weiteren Plagioklasen.</b>	<b>255</b>
<b>D. Datenträger mit allen geochemischen Analysen</b>	<b>311</b>
<b>E. Anmerkungen zum Titelbild</b>	<b>313</b>

## Kurzfassung

Phänokristalle in vulkanischen Gesteinen zeigen eine große Bandbreite unterschiedlicher Zonierungen und Zusammensetzungen. Detaillierte geochemische Analysen dieser Zonierungen, können die in den Phänokristallen enthaltene Information entschlüsseln und so Hinweise auf die Entwicklung des Magmas geben. Um diese komplexen Vorgänge besser verstehen zu können, wurden Phänokristalle in basaltischen Andesiten bis Rhyolithen sowie pyroklastischen Gesteinen der Insel Nisyros betrachtet. Die griechische Insel Nisyros gehört zur Gruppe der vorwiegend quartären Vulkane und liegt in der östlichen Hälfte des Hellenischen Bogens (Ägäis).

Li, Be und B und ihre Isotopenverhältnisse werden als bedeutende Tracer für geochemische Prozesse angesehen. Deshalb wurde die Verteilung dieser leichten Elemente in den Phänokristallen der kalkalkalischen Gesteine von Nisyros betrachtet. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Li ist gegenüber anderen Elementen sehr hoch und bietet die Möglichkeit, Zeitspannen für den Ablauf verschiedener Prozesse während des Magmaaufstiegs und der Eruption zu bestimmen.

Mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) konnten erstmals detaillierte Li-Ca-Profile über eng zonierte Bereiche in Plagioklasen aufgenommen werden. Die vorliegende Studie zeigt, dass die Größe der Analysenpunkte möglichst klein gehalten werden muss, um die kleinräumigen Prozesse, die in den Phänokristallen festgehalten sind, zu erkennen. Dabei wurden neue Erkenntnisse über die Verteilung von Li zwischen Plagioklas und Schmelze gewonnen. Die Profile deuten eine Abhängigkeit vom Einbau des Li in Plagioklas vom An-Gehalt an. Li-Ca-Profile über Plagioklas/Klinopyroxen- und Plagioklas/Olivin-Verwachsungen, zeigen eine Diffusion des Li aus dem Plagioklas in den Klinopyroxen bzw. Olivin während der Eruption und/oder Ablagerung der Gesteine an. Durch analytische und numerische Modellierungen können aus den Diffusionsprofilen Diffusionszeiten abgeleitet werden, die in den Bereich von Stunden fallen. Diese Beobachtungen, sowie eine zu beobachtende Diffusion von Li aus der Schmelze in den Plagioklas, belegen die hohe Mobilität dieses Elementes und die Einschränkungen in seiner Nutzung als Tracer für Magmakammerprozesse. Auch eine Mobilität von Li während postmagmatischer Prozesse ist nicht auszuschließen.

Die geringe Variationsbreite der Sr-Isotopenverhältnisse in Plagioklasen der Laven von Nisyros wurde mittels Massenspektrometrie (LA-MC-ICP-MS) bestimmt und weist auf ein chemisch relativ geschlossenes Magmakammer-System hin. Dies wird durch Konzentrationsmessungen von Sr (SIMS) und den Hauptelementen (EMS) unterstützt.

Die dominierenden Faktoren für die Entstehung unterschiedlicher Phänokristalle waren wahrscheinlich Temperatur, Druck (Dekompression) und der Wassergehalt des Magmas während der Genese der Magmen von Nisyros. Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen Theorien zur Magmamischung in den Nikia Laven und den *Post caldera dacitic-rhyolitic domes* (PCD).





## Abstract

Phenocrysts of volcanic rocks show a wide range of zoning patterns and compositions, providing insights to the complex pathways, differentiation processes and evolution of magma during ascent. Detailed geochemical analyses of zoned phenocrysts give insights to the reconstruction of magmatic processes. For this reason different types of phenocrysts from basalt andesitic to rhyolitic lavas and pyroclastics of Nisyros were analysed. The Greek island of Nisyros is a Quaternary volcano located at the eastern end of the Hellenic Arc (Aegean Sea).

Li, Be and B and their respective isotopes are used as significant geochemical tracers in subduction zone processes. Therefore, the distribution of these light elements in phenocrysts of calc-alkaline rocks from Nisyros was studied. Empirical determination of diffusion coefficients reveals high diffusivity of Li in comparison to other elements and the potential for geospeedometry. The Li diffusivity provides information about the time spans of the various processes during magma ascent and eruption.

Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) enabled the observation of detailed Li-Ca profiles, covering narrow zoning patterns in plagioclase. The presented study suggests that very small analytical spots are necessary for the determination of small-scale processes preserved in the phenocrysts. The new results address the partition coefficient of Li in plagioclase and melt and show a dependence of Li-incorporation into plagioclase on the An content. Li-Ca profiles across plagioclase/clinopyroxene and plagioclase/olivine intergrowths show diffusion from plagioclase into clinopyroxene and olivine respectively, concurrent to eruption and/or deposition of the volcanic rocks. Diffusion times in the range of hours were determined with analytical and numerical modelling of the diffusion profiles. These short periods combined with the observed diffusion of Li from melt into plagioclase confirm the high mobility and diffusivity of this element implying a careful use of Li as tracer for magma chamber processes. Moreover postmagmatic processes may influence the mobility of Li.

Laser Ablation Multicollector-ICP-MS results show only little variations in Sr isotope ratios of plagioclase, contained in lavas from Nisyros, indicating a nearly chemically closed magma chamber system. This conclusion is supported by values of the Sr and major element concentrations, derived from SIMS and EMS analyses.

In summary, the dominant factors for the evolution of various types of phenocrysts in the calc-alkaline rocks is presumably dependent on temperature, pressure (decompression) and H<sub>2</sub>O-content of the melt during the genesis of the magmas from Nisyros. The presented data confirm previous theories about magma mixing in the Nikia lavas and the Post caldera dacitic-rhyolitic domes (PCD).



# 1. Einleitung

## 1.1. Einführung

Für die alten Griechen ist die vulkanische Aktivität auf Hephaistos, den Gott des Feuers, der in seiner unterirdischen Schmiede arbeitet, zurückzuführen. Im speziellen Fall von Nisyros ist es Polybotes (ein Gigant), der unter der griechischen Insel begraben wurde und sie zu vulkanischen Aktivität bringt. In der heutigen Zeit verwenden wir geochemische Tracer, um die Prozesse in Magmakammern und so auch die vulkanische Aktivität erklären zu können. Die leichten Elemente Li, Be und B und ihre Isotopenverhältnisse werden als bedeutende Tracer für geochemische Prozesse angesehen. Dies liegt in ihrem unterschiedlichen Verhalten im Mineral/Schmelze-, Mineral/Fluid- und Schmelz/Fluid-System begründet (Webster *et al.*, 1989; Palmer *et al.*, 1992; Brenan *et al.*, 1998a,b; Johnson und Plank, 1999; Tomascak *et al.*, 1999, 2002; Tomascak, 2004; Blundy und Dalton, 2000; Kasemann *et al.*, 2001; Chan *et al.*, 2002; Hervig, 2002; McDade *et al.*, 2003; Tonarini *et al.*, 2003; Beck *et al.*, 2004; Nishio *et al.*, 2004; Wunder *et al.*, 2005; Sanchez-Valle *et al.*, 2005; Lynton *et al.*, 2005). Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren viele Arbeiten durchgeführt, die der Erforschung der Stoffkreisläufe von Li, Be und B in Prozessen an der Erdoberfläche (Verwitterung, Sedimentation) und Prozesse in Subduktionszonen (Magmatismus, Metamorphose) dienen (Huh und Chan, 2001; Woodland *et al.*, 2002; Paquin und Altherr, 2002; Chan und Frey, 2003; Paquin *et al.*, 2004; Bouman *et al.*, 2004). Vorarbeiten an diesem Institut (Mineralogisches Institut, Universität Heidelberg), die sich mit der Verteilung von Li, Be und B (sowie den Li- und B-Isotopenverhältnissen) in Mineralphasen von unterschiedlichen Gesteinen beschäftigen, umfassen unter anderem Dissertationen über Hochdruck-Metamorphite (Marschall, 2005), Peridotite (Kaliwoda, 2005; Paquin, 2001), Amphibolite (Hepp, 2003) und subduktionsbezogene Vulkanite (Cabato, 2006), die auch im Fokus dieser Arbeit stehen.

Während Gesamtgesteinsanalysen nur einen Durchschnitt aller Mineralphasen widerspiegeln, sind Phänokristalle in kalkalkalischen Magmen und ihre Zonierungen direkte Zeugen der Kristallisationsgeschichte. Die in vulkanischen Gesteinen enthaltenen Phänokristalle können Aufschluss über die Prozesse in der Magmakammer geben. Die Magmen fangen schon in den untersten Magmareservoirs an zu kristallisieren und steigen dann manchmal über mehrere Zwischenstufen auf. Ein Mineral kann während seines Wachstums in einer Magmakammer aufsteigen oder absinken (Konvektion) und so verschiedene Bereiche mit unterschiedlichen Bedingungen durchlaufen (heiße und kalte Sektoren, Randbereiche mit Kontakt zum Nebengestein). Dabei beeinflussen das Mineralwachstum zusätzlich Prozesse wie die Zufuhr von neuem Magma, Entgasung (meist mit Aufstieg verbunden) und Assimilation. Die Zusammensetzung und chemische Zonierung eines Minerals (in Haupt- und Spurenelementen) kann so Aufschluss über die Kristallisationsbedingungen geben. Ein Teil dieser Information in der Zonierung kann durch Diffusion verändert werden. Diffusionsprofile in Mineralen können wiederum Auskunft über Zeitspannen von bestimmten Prozessen während der Kristallisation

on geben und ebenfalls Änderungen in den physikalischen Parametern widerspiegeln. Die Isotopenverhältnisse eines Minerals können Hinweise auf Kontamination und/oder Mischung verschiedener Magmen geben. Weiterhin können sie als Tracer für ein geschlossenes oder offenes System genutzt werden.

Durch die Analyse mit einem Sekundärionen-Massenspektrometer wird es möglich, diese Information, durch hoch aufgelöste Konzentrations- und Isotopenmessungen der Phäno-kristalle zu extrahieren. Die Bestimmung der Li-, Be- und B-Gehalte, sowie Li-Isotopenverhältnisse von Mineralen erlauben Rückschlüsse auf Prozesse in der Magmakammer (Cabato, 2006). Daher ist es wichtig, das Verhalten von Li, Be und B in (1) Mineral und Schmelze, (2) das Fraktionierungsverhalten ihrer Isotope und (3) ihre Diffusivität zu betrachten.

Zur Rekonstruktion von Magmakammer-Prozessen werden meist Plagioklas-Kristalle benutzt, da sie sich durch ihre meist diversen Zonierungen als besonders gute Archive auszeichnen. Neben Plagioklas können aber auch Klinopyroxen, Orthopyroxen, Olivin und Amphibol Aufschluss über die Entstehung der Laven geben.

Aufbauend auf der Arbeit von Cabato (2006), welche die Verteilung von Li, Be und B in Phänokristallen in subduktionsbezogenen Magmatiten am Beispiel der Insel Santorin beschreibt, sollen diese Grundlagen weiter vertieft und erweitert werden. Hierzu wurden Proben eines weiteren griechischen Vulkans (Nisyros) gesammelt, der ebenfalls zum hellenischen Bogen gehört (wie Santorin). Nisyros wurde schon in der Vergangenheit geochemisch eingehend untersucht und es liegen einige petrographische Modelle zu seiner Entwicklung in der Literatur vor (Zellmer und Turner, 2006; Hunziker und Marini, 2005; Buettner *et al.*, 2005; Volentik *et al.*, 2002; Francalanci *et al.*, 1995; Seymour St. und Vlassopoulos, 1992; Limburg und Varekamp, 1991; Seymour St. und Lalonde, 1991; Seymour St. und Vlassopoulos, 1989; Wyers und Barton, 1989; Rehren, 1988; Di Paola, 1974; Keller, 1971; Davis, 1968).

### 1.2. Das Verhalten von Lithium, Beryllium und Bor

Lithium, Beryllium und Bor sind aufgrund ihrer Atommasse sogenannte leichte Elemente und stehen in der zweiten Zeile des Periodensystems. Lithium und Beryllium gehören zur 1. bzw. 2. Hauptgruppe, während Bor zu den Halbmetallen zählt. Alle drei Elemente sind lithophil ("Silikat liebend"). Das relative Fraktionierungsverhalten von Li, Be und B im Mineral/Schmelz- und Mineral/Fluid-System ist unterschiedlich. Der Einbau von Li, Be und B in Minerale hängt zunächst vom Verteilungskoeffizienten  $K_i$  und der Konzentration der drei Elemente in der Schmelze ab. Der Verteilungskoeffizient wiederum ist abhängig von Temperatur, Druck sowie von der chemischen Zusammensetzung des Systems. Aus experimentell bestimmten Mineral/Schmelz-Verteilungskoeffizienten in basaltischen bis andesitischen Systemen erfolgt eine Zunahme der jeweiligen Verteilungskoeffizienten in der Reihenfolge:  $K_B \leq K_{Be} < K_{Li}$  (Ryan und Langmuir, 1987; Ryan, 1989; Ryan *et al.*, 1996; Chaussidon und Libourel, 1993; Van Westrenen *et al.*, 1999, 2000; Blundy und Dalton, 2000; Hill *et al.*, 2000). Im Gegensatz dazu stehen die Mineral/Fluid-Verteilungskoeffizienten mit einer Zunahme in der Reihenfolge:  $K_B < K_{Li} \ll K_{Be}$  (Webster *et al.*, 1989; Brenan *et al.*, 1998a).

Der Verteilungskoeffizient  $K$  von Li, Be und B zwischen verschiedenen Mineralen und Schmelze wird in Tab. 1.1 und Tab. 1.2 dargestellt.

Während der magmatischen Kristallisation verhalten sich Li, Be und B inkompatibel und reichern sich in der Restschmelze an. Dies bedeutet, dass die Li-, Be- und B-Gehalte in einem Kristall zum Rand hin zunehmen (im geschlossenem System), je differenzierter die Schmelze ist.

Li hat eine sehr hohe Diffusivität (Jambon und Semet, 1978; Gilletti und Casserly, 1994; Gilletti, 1994). Demnach kann eine bei hohen Temperaturen eingestellte Li-Verteilung zwischen Mineral und Schmelze auch bei niedrigen Temperaturen noch diffusiv modifiziert werden. Die Diffusivität von Be und B ist in rhyolithischen Schmelzen um einige Größenordnungen geringer und sollte sich nach der Eruption nicht mehr wesentlich verändern (Mungall *et al.*, 1999; Jambon und Semet, 1978).

Lithium und Bor haben zwei stabile Isotope. Diese werden benutzt, um Prozesse im Erdmantel und der Erdkruste besser zu verstehen. Während in den meisten Arbeiten Isotopendaten überwiegend für Schmelzen und Gesamtgesteinsanalysen ausgewertet werden, wurden sie in dieser Arbeit nur für Minerale betrachtet.

Nähere Informationen zu den einzelnen Elementen werden im folgenden Teil aufgelistet:

**Lithium** Das Wort Lithium leitet sich vom griechischen Lithos ab, da das Element zuerst im Gestein entdeckt wurde. In der Medizin findet es in Form von Salzen Anwendung gegen Depressionen, Manien und Kopfschmerzen. Lithium ist das leichteste der Alkali-Metalle. Es hat ein Atomgewicht von 6.941 u und einen Ionenradius von 76 pm in sechsfacher Koordination. Dieser Ionenradius ist dem sechsfachkoordinierten Magnesium mit 72 pm und dem des Eisens mit 78 pm ähnlich. Deshalb kann Li diese Elemente in oktaedrischen Plätzen ersetzen. In Feldspäten oder Amphibolen kann Li auch in größeren Koordinationen  $\text{Na}^+$  oder  $\text{K}^+$  substituieren. Li liegt ausschließlich monovalent vor, was Redoxreaktionen z.B. in der Schmelze ausschließt. Li verhält sich bei der Kristallisation kalkalkalischer Magmen mäßig inkompatibel.

Lithium hat zwei stabile Isotope  $^6\text{Li}$  und  $^7\text{Li}$ . Die Isotopenverhältnisse berechnen sich folgender Maßen:

$$\delta^7\text{Li} = \left( \frac{\left( \frac{^7\text{Li}}{^6\text{Li}} \right)_{\text{Sample}}}{\left( \frac{^7\text{Li}}{^6\text{Li}} \right)_{\text{LSVEC}}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad (1.1)$$

Die Isotopenverhältnisse beziehen sich auf einen internationalen Standard (LSVEC).  $^6\text{Li}$  kommt in der Natur nur zu 7.5 % vor, während  $^7\text{Li}$  eine Häufigkeit von 92.5 % aufweist. Dies hat eine Fraktionierung in der Natur zu Folge. Man kann zwischen einer Gleichgewichtsfraktionierung und einer kinetischen Fraktionierung unterscheiden. Die Gleichgewichtsfraktionierung (z.B. zwischen Kristall und Schmelze) hat keinen Einfluss bei hohen Temperaturen (Tomascak *et al.*, 1999), erst bei Temperaturen kleiner als 600°C kann eine späte Differentiation beobachtet werden (Teng *et al.*, 2006b). Die kinetische Fraktionierung (z.B. Diffusion) spielt vor allem bei hohen Temperaturen eine Rolle (Teng *et al.*, 2006b). Das schwerere der Isotope bevorzugt eine kleinere Koordination. Zum Beispiel strebt es bei einer Verbindung von Gestein und Wasser in die wässrige Lösung (Tomascak, 2004). Diese Fraktionierung kann

unter anderem dazu genutzt werden, um Alterationsprozesse an Gesteinen zu untersuchen. In Bezug auf Diffusion in Mineralen diffundiert das leichtere  $^6\text{Li}$  schneller als das  $^7\text{Li}$  (Richter *et al.*, 2003; Parkinson *et al.*, 2007). Dadurch entstehen typische Profile, die näher unter Kapitel 4.6 und Kapitel 5.6 beschrieben werden. Diese können zur Abschätzung von Zeiträumen magmatischer Prozesse verwendet werden.

**Beryllium** Der Name leitet sich vom Schmuckstein Beryll ab, der im Mittelalter auch als Augenglas verwendet wurde und woraus sich der Name “Brille” ableitet. Beryllium hat eine Atommasse von 9.012182u und einen Ionenradius von etwa 27pm in vierfacher und 45pm in sechsfacher Koordination (Shannon, 1976). Somit ist der Ionenradius dem des  $\text{Si}^{4+}$  sehr ähnlich. Deshalb besteht die Möglichkeit, dass Be Si in tetraedrischen Plätzen in Silikatmineralen ersetzt (Ryan, 2002). Obwohl die Substitution von Be in Olivin (für Mg) und Pyroxen (für Al bzw. Na) in oktaedrischen Plätzen modelliert wurde (Brenan *et al.*, 1998a), tritt Be ausschließlich in tetraedrischen Plätzen in Mineralen auf (Hawthorne und Huminicki, 2002). Im Plagioklas kann  $\text{Be}^{2+}$  in Kombination mit  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Na}^+$  ersetzen. Im Amphibol können  $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  durch  $\text{Be}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  substituiert werden. Im speziellen Fall von Plagioklas kann ein Maximum des Verteilungskoeffizienten von Mineral zu Schmelze bei einem Anorthit-Gehalt von  $\text{An}_{30}$  beobachtet werden (Kosals *et al.*, 1973; Evensen und London, 2002). Be verhält sich bezüglich der Minerale Olivin, Klino- und Orthopyroxen stark inkompatibel, sowie inkompatibel im Amphibol. Bei der Plagioklas-Struktur kann es sich jedoch mäßig kompatibel bis mäßig inkompatibel verhalten. Be verhält sich während Aufschmelzung und Kristallisation in vulkanischen Gesteinen ähnlich den leichten Seltenen Erden. Die Häufigkeit von Be in verschiedenen Gesteinen wird unter Abb. 1.1 gezeigt.

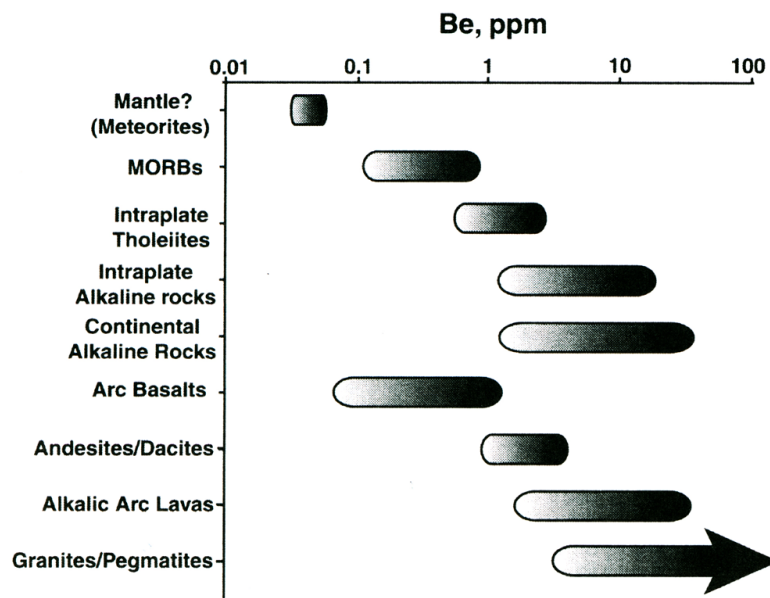


Abb. 1.1. Be-Gehalte in magmatischen Gesteinen und Meteoriten (Ryan, 2002).

Mineral	$K_{Li}^{Min/Liq}$	$K_{Be}^{Min/Liq}$	$K_B^{Min/Liq}$	An-Gehalt	System	T (°C)	P (GPa)	Ref
Pl	0.22 - 0.24	0.21 - 0.33	0.02 - 0.07	?	Basalt	1050	1 atm	1
Pl	0.151	-	-	41	Basalt	1025	1.5	2
Pl	0.317	0.88	0.122	52	Andesit	1187	1 atm	3
Pl	0.305	1.04	0.064	66	Andesit	1257	1 atm	3
Pl	0.296	0.84	0.150	71	Andesit	1297	1 atm	3
Pl	0.245	0.29	0.199	40	Andesit	1153	1 atm	3
Pl	0.272	0.58	0.226	51	Bas. Andesit	1187	1 atm	3
Pl	0.268	0.66	0.213	51	Bas. Andesit	1187	1 atm	3
Pl	0.254	0.37	0.139	49	Bas. Andesit	1187	1 atm	3
Pl	0.288	0.77	0.267	54	Bas. Andesit	1257	1 atm	3
Pl	0.271	0.46	0.174	66	Bas. Andesit	1257	1 atm	3
Pl	0.247	0.47	-	70	Bas. Andesit	1299	1 atm	3
Pl	0.225	1.03	0.142	72	Basalt	1299	1 atm	3
Pl	0.252	0.79	0.230	70	Basalt	1299	1 atm	3
Pl	0.253	0.41	0.156	51	Bas. Andesit	1190	1 atm	4
Pl	0.275	0.36	0.142	57	Bas. Andesit	1190	1 atm	4
Pl	0.243	0.56	0.057	76	Bas. Andesit	1297	1 atm	4
Pl	0.257	0.58	-	77	Bas. Andesit	1297	1 atm	4
Pl	0.247	0.48	0.096	68	Bas. Andesit	1250	1 atm	4
Pl	0.218	0.34	0.128	65	Bas. Andesit	1250	1 atm	4
Pl	0.210	0.22	-	43	Bas. Andesit	1153	1 atm	4
Pl	0.243	0.17	0.197	45	Bas. Andesit	1153	1 atm	4
Pl	0.226	0.27	0.168	45	Bas. Andesit	1153	1 atm	4
Pl	0.160	0.37	0.228	67	Bas. Andesit	1297	1 atm	4
Pl	0.138	0.34	0.101	71	Bas. Andesit	1297	1 atm	4
Pl	0.200	-	-	?	Basalt	?	?	5
Pl	0.196	-	-	65	Alkali-Olivin Basalt	?	?	5
Pl	0.286	-	-	93	Bas. Andesit	1150	?	6
Pl	0.286	-	-	95	Bas. Andesit	1150	?	6
Pl	0.286	-	-	94	Bas. Andesit	1150	?	6
Pl	0.286	-	-	95	Bas. Andesit	1150	?	6
Pl	0.286	-	-	91	Bas. Andesit	1150	?	6
Pl	0.286	-	-	92	Bas. Andesit	1150	?	6
Pl	0.143	-	-	93	Bas. Andesit	1150	?	6
Pl	0.420	-	-	75	Basalt	1150	?	7
Pl	0.119	-	-	79	Thol Basalt (MORB)	?	?	8
Pl	0.659	-	-	51	Dazit	800	?	9
Pl	0.268	-	-	51	Dazit	800	?	9
Pl	0.367	-	-	76	MORB	1220	?	10
Pl	0.294	-	-	77	MORB	1200	?	10
Pl	0.575	-	-	74	MORB	1180	?	10
Pl	0.678	-	-	73	MORB	1180	?	10

**Tab. 1.1.** Mineral-Schmelz-Verteilungskoeffizienten für Li, Be und B in Plagioklas (vorwiegend experimentell bestimmt). Referenzen (Ref): 1 = Ryan (1989), 2 = Blundy *et al.* (1998), 3 = Bindeman und Davis (2000), 4 = Bindeman *et al.* (1998), 5 = Matsui *et al.* (1977), 6 = Dostal *et al.* (1983), 7 = Kravuchuk *et al.* (1981), 8 = Yurimoto und Sueno (1984), 9 = Nagasawa und Schnetzler (1971), 10 = Aigner-Torres *et al.* (2007), 11 = Chaussidon und Libourel (1993), 12 = Hart und Dunn (1993), 13 = Blundy und Dalton (2000), 14 = Hill *et al.* (2000), 15 = McDade *et al.* (2003), 16 = Gaetani *et al.* (2003), 17 = Klemme *et al.* (2002), 18 = Dunn und Sen (1994), 19 = Brenan *et al.* (1998a), 20 = Seitz (1973), 21 = Tiepolo *et al.* (2004), 22 = Nikogosian und Sobolev (1997), 23 = Jeffries *et al.* (1995).

## 1. Einleitung

Mineral	$K_{Li}^{Min/Liq}$	$K_{Be}^{Min/Liq}$	$K_B^{Min/Liq}$	An-Gehalt	System	T (°C)	P (GPa)	Ref
Cpx	0.11 - 0.18	0.03 - 0.13	0.01 - 0.17	-	Basalt	1150 - 1245	1 atm	1
Cpx	0.254	-	-	-	Basalt	1255	1.5	2
Cpx	0.260	-	-	-	Basalt	?	?	5
Cpx	-	-	0.117	-	Basalt/Peridotit	1325 - 1450	1.0 - 1.5	11
Cpx	-	0.05	0.036	-	Basalt	1380	3	12
Cpx	0.480	-	-	-	Basalt	1538	3	13
Cpx	0.207	-	-	-	Basalt	1218	1 atm	14
Cpx	0.032	-	-	-	Basalt	1218	1 atm	14
Cpx	0.027	-	-	-	Basalt	1218	1 atm	14
Cpx	0.027	-	-	-	Basalt	1218	1 atm	14
Cpx	0.104	-	-	-	Basalt	1245	1.3	15
Cpx	0.340	-	0.058	-	Basalt/Peridotit	1315	1.2	16
Cpx	0.260	-	0.080	-	Basalt/Peridotit	1185	1.2	16
Cpx	0.750	0.11	0.036	-	Andesit	1400	3	17
Opx	0.210	-	-	-	Dazit	800	?	9
Opx	0.160	-	-	-	Dazit	800	?	9
Opx	0.110	0.34	-	-	Andesit	1150	?	18
Opx	0.920	0.38	-	-	Bas. Andesit	1150	?	18
Opx	1.320	2.82	-	-	Andesit	1150	?	18
Opx	-	-	0.027	-	Basalt/Peridotit	1325 - 1450	1.0 - 1.5	11
Opx	0.200	0.02	0.018	-	Basalt	1320	1	19
Opx	0.187	-	-	-	Basalt	1245	1.3	15
Opx	-	-	0.046	-	Basalt/Peridotit	1375	1	20
Amph	0.190	-	-	-	Basalt	?	?	5
Amph	0.124	-	-	-	Andesit	?	?	5
Amph	0.190	0.26	-	-	Basalt	1000	1.5	19
Amph	0.130	0.21	0.022	-	Basalt	1000	1.5	19
Amph	0.05 - 0.12	0.065 - 0.22	0.004 - 0.018	-	Basalt	~ 1000	~ 1.5	21
Ol	0.20 - 0.43	< 0.02	0.01 - 0.02	-	Basalt	1150 - 1245	1 atm	1
Ol	0.030	-	-	-	Alkali-Olivin Basalt	?	?	5
Ol	0.420	-	-	-	Basalt	1150	?	19
Ol	0.410	0.46	-	-	Alkali-Olivin Basalt	1150	?	19
Ol	0.860	0.04	-	-	Bas. Andesit	1150	?	19
Ol	1.300	-	-	-	Bas. Andesit	1150	?	19
Ol	-	-	0.019 - 0.044	-	Basalt/Peridotit	1325 - 1450	1.0 - 1.5	11
Ol	0.13 - 0.15	0.0018	0.004 - 0.007	-	Basalt	1350	1 atm	19
Ol	0.150	0.0021 - 0.0029	0.003 - 0.004	-	Andesit	1350	1 atm	19
Ol	0.350	0.0015	0.008	-	Basalt	1320	1	19
Ol	-	-	0.028	-	Basalt/Peridotit	1375	1	20
Ol	0.350	-	-	-	Basalt	~ 1300	0.1	22
Ol	0.435	-	-	-	Tholeiit	?	?	23
Ol	0.915	-	-	-	Mauna Kea Ankaramit	?	?	23

**Tab. 1.2.** Mineral-Schmelz-Verteilungskoeffizienten für Li, Be und B in Klinopyroxen, Orthopyroxen, Amphibol und Olivin (vorwiegend experimentell bestimmt). Referenzen (Ref): 1 = Ryan (1989), 2 = Blundy *et al.* (1998), 3 = Bindeman und Davis (2000), 4 = Bindeman *et al.* (1998), 5 = Matsui *et al.* (1977), 6 = Dostal *et al.* (1983), 7 = Kravuchuk *et al.* (1981), 8 = Yurimoto und Sueno (1984), 9 = Nagasawa und Schnetzler (1971), 10 = Aigner-Torres *et al.* (2007), 11 = Chaussidon und Libourel (1993), 12 = Hart und Dunn (1993), 13 = Blundy und Dalton (2000), 14 = Hill *et al.* (2000), 15 = McDade *et al.* (2003), 16 = Gaetani *et al.* (2003), 17 = Klemme *et al.* (2002), 18 = Dunn und Sen (1994), 19 = Brenan *et al.* (1998a), 20 = Seitz (1973), 21 = Tiepolo *et al.* (2004), 22 = Nikogosian und Sobolev (1997), 23 = Jeffries *et al.* (1995).



**Bor** Das Wort Bor stammt von Borax (aus dem Persischen bzw. Arabischen bzw. Lateinischen) ab, das im Altertum vor allem zur Glasherstellung und Mumifizierung verwendet wurde. Bor hat tetragonal gebunden einen Ionenradius von 11 pm und trigonal gebunden von nur 1 pm. Somit ist es das kleinste Ion der 3 behandelten Elemente. Das Atomgewicht von Bor beträgt 10.811 u. Bor tritt im 3-wertigen Zustand auf. In der Natur ist es meist an Sauerstoff gebunden. Diese Bindung hat einen stark kovalenten Charakter. Bor bildet keine isolierten  $B^{3+}$  Ionen, sondern tritt entweder trigonal als  $B(H)_3$  oder tetragonal in Form von  $B(H)_4^-$  auf.  $B^{3+}$  kann  $Si^{4+}$  unter Ladungsausgleich in tetraedrischen Plätzen ersetzen. Außerdem ist eine Substitution von Al in tetraedrischer Koordination möglich. Bor verhält sich bezüglich der Minerale Olivin, Klino- und Orthopyroxen hoch inkompatibel, bezüglich Plagioklas aber nur mäßig inkompatibel. Bor verhält sich inkompatibel unter Mantel- und Krustenbedingungen. Das heißt, dass die Gehalte an Bor im Mantel sehr gering sind. Während der prograden Metamorphose wird Bor systematisch mobilisiert, was dazu führt, dass die untere kontinentale Kruste stark an Bor verarmt ist. Die obere kontinentale Kruste hingegen ist gegenüber dem Erdmantel stark an Bor angereichert (Grew und Anovitz, 2002). Bor ist stark in marinen Sedimenten und alterierter ozeanischer Kruste gegenüber frischer ozeanischer Kruste angereichert. Es ist hochlöslich in wässrigen Fluiden, weshalb Bor vorwiegend als Indikator von Hydratations- und Dehydrationsprozessen in der subduzierten ozeanischen Lithosphäre verwendet wird. Deshalb wird es auch als Tracer für Recyclingprozesse von Krustenmaterial in Inselbögen verwendet (Moran *et al.*, 1992).

Bor hat zwei stabile Isotope:  $^{11}B$  mit einer Häufigkeit von etwa 80 % und  $^{10}B$  mit ca. 20 %, woraus sich eine relative Massendifferenz von ca. 10 % ergibt. Die Isotopenverhältnisse berechnen sich folgendermaßen:

$$\delta^{11}B = \left( \frac{\left( \frac{^{11}B}{^{10}B} \right)_{Sample}}{\left( \frac{^{11}B}{^{10}B} \right)_{SRM951}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad (1.2)$$

Die Isotopenverhältnisse beziehen sich auf einen internationalen Standard (SRM951). Die Fraktionierung der beiden Isotope wird fast ausschließlich vom Verteilungskoeffizienten zwischen der trigonalen und tetragonalen Phase bestimmt, was bedeutet, dass das schwerere Bor-Isotop in die Substanz mit der höheren Bindungsenergie strebt. Bor bevorzugt deshalb die trigonale Koordination, was zu einer Fraktionierung von  $^{11}B$  und zu einer Anreicherung von  $^{10}B$  in der tetragonalen Form (Palmer und Sihart, 2002) führt. Bor-Isotope lassen sich als Indikator für fluide Phasen nutzen und geben Aufschluss über Reservoirs. Inselbogen-Magmen haben  $\delta^{11}B$ -Werte zwischen -5 und +7. Übersichtswerte für verschiedene  $\delta^{11}B$ -Werte in natürlichen Reservoirs sind in Abb. 1.2 zu sehen.

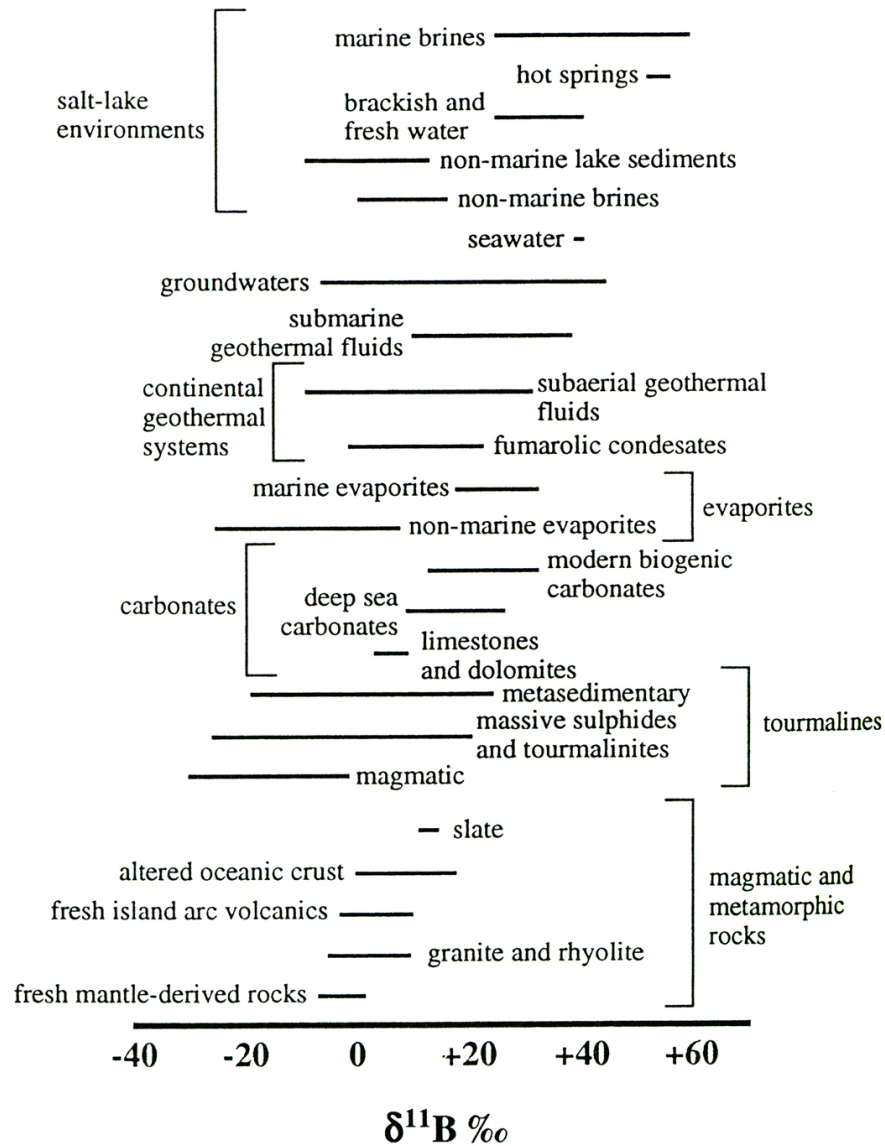
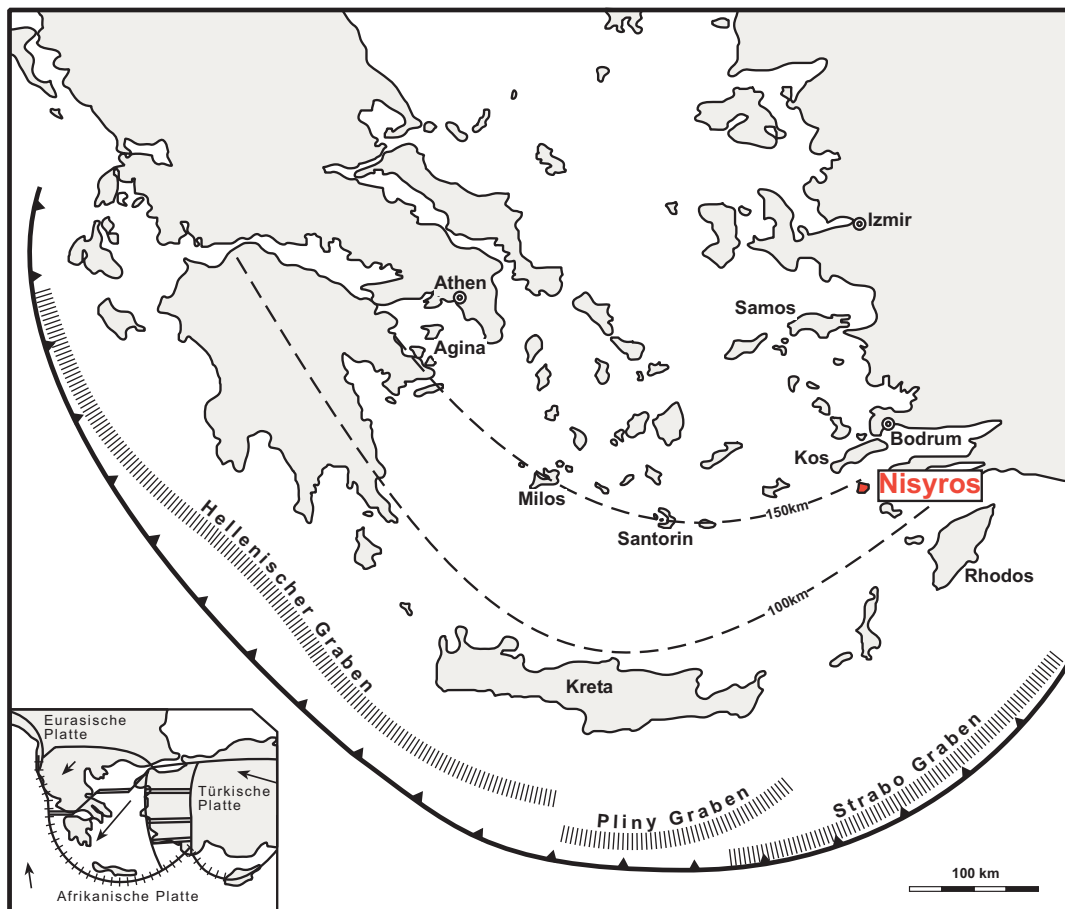


Abb. 1.2. B-Isotopenverhältnisse in natürlichen Reservoiren, aus Grew und Anovitz (2002).

### 1.3. Geologie des ägäischen Bogens

Der Untergrund der Ägäis baut sich aus schmalen Mikroplatten auf (Abb. 1.3), welche zwischen der eurasischen und der afrikanischen Platte auftreten (McKenzie, 1972; Keller, 1982). Dabei wird die afrikanische Platte unter die ägäische Mikroplatte subduziert (Jackson, 1994). Diese Subduktion begann vor etwa 12 Ma (Fytikas *et al.*, 1984). Die Tiefe der Krusten-Mantel-Grenze variiert zwischen 40km im Randbereich und 20km im Zentrum der Ägäis (Jackson, 1994). Tektonisch wird das Gebiet von Blattverschiebungen und Extension dominiert (Jackson, 1994). Nach Angelier *et al.* (1982) stehen die Extensionsbewegungen vor allem im Zusammenhang mit Abschiebungen. Das Zentrum der Ägäis, nördlich des Vulkanbogens, zeigt geophysikalische Eigenschaften eines “back-arc basin” oder eines Randmeeres (Spakman *et al.*, 1988). Diese sind beispielsweise eine relativ flache Moho und abweichende Mantel-signaturen. Trotzdem gibt es Unterschiede zu einem aktiven “back-arc basin”, wie z.B. der kontinentale Charakter der Kruste und das Fehlen von (“back-arc”) Vulkanismus. Die kontinentale Kruste der Ägäis wird aus einem variszischen Basement aufgebaut, welches von metamorphen und sedimentären Einheiten des Perm und Paläogen überlagert wird. Da Nisyros eine der wenigen Inseln des ägäischen Bogens ist, auf der keine Einheiten des prä-vulkanischen Basements bekannt sind, werden diese in der vorliegenden Arbeit nicht eingehend behandelt. Weiterführende Literatur zu diesem Thema unter: Altherr *et al.* (1994, 1982, 1979); Altherr und Siebel (2002); Dürr *et al.* (1978); Dürr (1986); Robertson und Dixon (1984) und Literaturangaben darin.

Der sogenannte Ägäische Bogen, der auch als Hellenischer Bogen (Abb. 1.3) bezeichnet wird, erstreckt sich über 500km vom östlichen Peloponnes (Methana) über die Inseln Ägina, Milos, Santorin bis Kos und Nisyros. Diese Inseln bilden das Zentrum der explosiven, vorwiegend quartären vulkanischen Aktivität und liegen oberhalb einer etwa 130 – 150km tiefen Benioff-Zone. Es wird angenommen, dass die abtauchende Platte nicht tiefer als 600km reicht (Spakman *et al.*, 1988). Der Bogen ist in der Regel nicht breiter als 20km. Die vulkanische Aktivität setzte vor 3-4 Ma ein (Keller, 1982), erreicht ihr Maximum im Quartär und setzt sich in Form von hydrothermaler Aktivität bis heute fort. Alle Laven des ägäischen Bogens sind von typischer kalkalkalischer Zusammensetzung. Meist überwiegen Andesite und Dazitite, wie auch im Fall von Nisyros. Es gibt aber auch Inseln wie Kos, Yali und Milos, auf denen Rhyolithe dominieren. Die Insel Milos hat ein metamorphes, sedimentäres *basement*, dass von vulkanischen Einheiten überdeckt wird. Die Insel zeigt zwei Explosionskrater. Die Zusammensetzung der Gesteine variiert insgesamt zwischen basaltischen Andesiten bis Rhyolithen (Keller, 1982). Die beiden Inseln, die heute noch als aktiv bezeichnet werden, sind Santorin und Nisyros. Santorin wird von dazitischen Gesteinen dominiert und hat als primitivste Einheit *High Alumina Basalts* aufgeschlossen (Keller, 1982). Nisyros ist in vielerlei Hinsicht der Nachbarinsel Santorin ähnlich, unterscheidet sich aber auch in wesentlichen Bereichen von dieser. Nach Keller *et al.* (1989) ist die kalkalkalische Entwicklung von Andesiten zu Daziten sehr ähnlich und mit Niedrigdruck- und mäßiger  $fO_2$ -Fraktionierung verbunden. Außerdem wird angenommen, dass beide Inseln zur selben Zeit die stärkste Periode von vulkanischer Aktivität in den letzten 100 ka hatten.



**Abb. 1.3.** Der Hellenische Bogen (modifiziert nach Keller *et al.* (1989)).

Die Sr-Isotopie der Laven ist sehr unterschiedlich und erstreckt sich von den niedrigsten Werten von 0.7037 auf Nisyros bis 0.7073 auf Poros (Keller, 1982). (Die Sr-Isotopie Nisyros' wird vertieft in Kapitel 4.7 behandelt).

Die Inseln der südlichen Ägäis werden geographisch in die Inselgruppen der Kykladen und die Inseln des Dodekanes unterteilt. Zu den Kykladen zählen die westlichen Inseln wie Santorin, Milos und Syros. Der Dodekanes erstreckt sich im östlichen Teil von Samos bis Rhodos, zur letzteren Gruppe gehört Nisyros.

## 1.4. Geologie von Nisyros

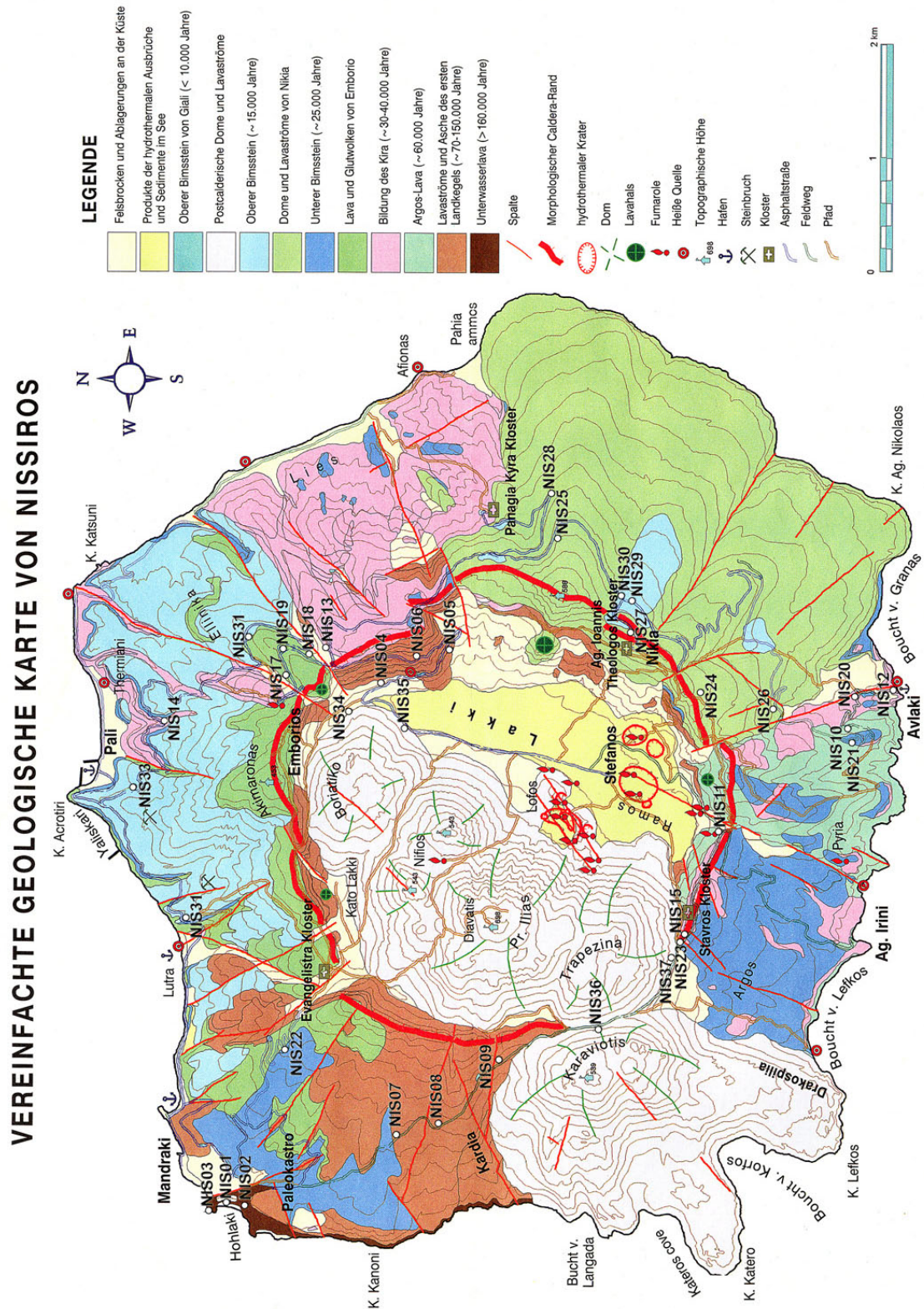
Nisyros (Abb. 1.4) ist die östlichste der ägäischen Vulkaninseln. Die 6 – 8 km breite Insel ist nahezu rund und zeichnet sich durch eine etwa 3 – 4 km breite Caldera im zentralen Teil aus. Den höchsten Punkt bildet der Berg “Profitis Ilias” mit 698 m, der zu einer Gruppe von intrudierten Domen gehört. Die letzten phreatischen Eruptionen fanden 1422, 1871, 1873 und 1888 statt und es wird angenommen, dass weitere derartige Aktivität nicht ausgeschlossen ist (Papadopoulos *et al.*, 1998).

Die heutige Insel entstand in den letzten 150 ka durch vulkanische Aktivität. Das Fundament wird aus triadischen pelagischen Kalken gebildet (Vougioukalakis, 1998). Die vulkanische Aktivität begann vor etwa 200 ka (Di Paola, 1974) und fand zuerst nur submarin statt. Vor 150 ka begann dann die subaerische Bildung eines Stratovulkans, gefolgt von der Caldera-Bildung, die vermutlich vor weniger als 24 ka stattfand. Die Variationsbreite der Gesteine reicht von basaltischen Andesiten bis hin zu Rhyodaziten und Rhyoliten und spiegelt die Zusammensetzung typisch kalkalkalischer Vulkanite wider.

In älterer Literatur wird von drei Phasen der vulkanischen Aktivität berichtet: (1) Alte submarine Tätigkeit an der Grenze Pliozän/Quartär, gefolgt von (2) der Bildung des Stratovulkans in der sogenannten Prä-Caldera-Phase und schließlich (3) die Bildung der Caldera und die sich anschließende Post-Caldera-Phase mit Aufwölbung von Domen zur Zeit des oberen Quartärs. Bei Keller *et al.* (1989) wird die Prä-Caldera und Caldera-Phase unter (2) zusammengefasst und die Post-Caldera-Phase für sich betrachtet. In neueren Arbeiten (Francalanci *et al.*, 1995) wird die Entstehung des Vulkans nur in zwei Zyklen unterteilt. Die submarine und die Prä-Caldera-Phase sind hier in einem Zyklus zusammengeschlossen. Die Syn-Caldera- und die Post-Caldera-Phase bilden den zweiten Zyklus. Der erste Zyklus setzt sich aus drei Phasen zusammen. Jede dieser Phasen beginnt mit der Förderung basaltisch-andesitischer (*Lower andesitic lavas*: LAL) bis andesitischer Magmen (*Middle andesitic lavas*: MAL, *Upper andesitic lavas*: UAL) und endet mit dazitischen (*Lower dacitic lavas*: LDL, *Upper dacitic lavas*: UDL) bis teilweise rhyolitischen (*Middle rhyolitic lavas*: MRL) Magmen. Nach jeder Phase setzt eine Periode vulkanischer Inaktivität ein. Der zweite Zyklus wird in zwei Phasen unterteilt. Die erste Phase zeichnet sich durch phreatomagmatische Eruptionen (*Lower pumice*: LP, *Upper Pumice*: UP) von rhyolithischen Pyroklastika und Caldera-Bildung mit rhyolitischen Gesteinen (Nikia-Laven (Nikia)) aus, während die zweite Phase durch Extrusion von rhyodazitischen Domen (*Post caldera dacitic-rhyolite domes*: PCD) definiert wird. Die Einheiten wurden von verschiedenen Autoren eingeteilt und beschrieben. Eine geologische Karte wurde von Vougioukalakis (1989) veröffentlicht. Die Veröffentlichung von Francalanci *et al.* (1995) enthält ebenfalls eine kleine geologische Karte, die sich an diese Karte anlehnt. In der Arbeit wird auf diese Einteilung Bezug genommen, da auch die Probennahme weitgehend nach dieser Karte erfolgte. Zu Erleichterung des Überblicks sind in Tab. 1.3 alle Einheiten chronologisch aufgelistet, zusammen mit Probennummern und Abkürzungen. Die Proben werden grob in Prä-Caldera-, Syn-Caldera- und Post-Caldera-Serien unterteilt.

Von Hunziker und Marini (2005) wurde ein Band über Nisyros mit geologischer Karte veröffentlicht. Diese Karte orientiert sich an den verschiedenen Eruptionszentren auf Nisyros und enthält eine andere Einteilung der Vulkanite. Die Einheiten sind jedoch sehr ähnlich auskartiert, wenn auch zum Teil anders unterteilt bzw. beschrieben. Die genauere Entwicklung der





**Abb. 1.4.** Geologische Karte von Nisyros (Nissiros) mit eingetragenen Probenpunkten. (Die Karte stammt aus Vougioukalakis (1998) und wurde leicht verändert). Alle Proben tragen die drei Anfangsbuchstaben NIS. Hinweise zu Probennummern und der deutschen Bezeichnung der Einheiten unter Tab. 1.3.

Übereinheit	Einheit nach Francalanci et al. (1995)	Abkürzung	Proben	deutsche Bezeichnung	Einheit nach Volentik et al. (2005)	chemische Zusammensetzung	Alter (ka)
Prä-Caldera	Lower andesitic lava flows and pyroclasts	LAL	NIS01	Unterwasserlava	Kanafiá (Krenastò) synthem	basaltische Andesite	>160
	Lower dacitic lava flows	LDL	NIS04	Lavaströme und Asche des ersten Landkegels	Krenastò synthem	Trachy-dazite	~70-150
	Middle andesitic lava flows and pyroclasts	MAL	NIS07	Lavaströme und Asche des ersten Landkegels	Fournià / Lies/ Kato Lakki synthem	basaltische Andesite - Andesite	~70-150
	Middle rhyolitic lava domes and flows	MRL	NIS11	Argos Lava	Lies / Loutrà synthem	Rhyolite	~60
	Pangia Kyra pyroclastic series	Kyra		Bildung des Kira	Lies synthem	Dazite	
	Upper andesitic lava flows and pyroclasts	UAL	NIS12, NIS14, NIS15	Bildung des Kira	Lies synthem	basaltische Andesite - Andesite	~30-40
Syn-Caldera	Upper dacitic lava domes and dome-collapse breccias	UDL	NIS18, NIS19	Lava und Glutwolken von Embofio	Fourinà / Kárdia synthem	Dazite	
	Lower pumice	LP	NIS21, NIS22	Unterer Bimsstein	Kárdia synthem	Rhyolite	~25
	Nikia rhyolite	Nikia	NIS24, NIS27, NIS28	Dome und Lavaströme von Nikia	Kárdia synthem	Rhyolite	
Post-Caldera	Upper pumice	UP	NIS30, NIS31	Oberer Bimsstein	Kárdia synthem	Rhyolite	~15
	Post-caldera dacitic-rhyolitic domes	PCD	NIS34, NIS35, NIS36, NIS37	Postcalderische Dome und Lavaströme	Profitis Ilias synthem	Dazite-Rhyolite	

**Tab. 1.3.** Die Prä-, Syn- und Post-Caldera-Phasen mit ihren Einheiten und deren Abkürzungen. Außerdem sind die deutschen Begriffe, wie sie in der geologischen Karte angegeben wurden (Vougioukalakis, 1998) sowie die chemische Zusammensetzung nach TAS anhand von Gesamtgesteinsanalysen von Francalanci et al. (1995) und die Alter der Einheiten dargestellt. Weiterhin wurde versucht, die Gliederung von Hunziker und Marini (2005) auf die von Francalanci et al. (1995) zu übertragen.

Laven wird im Folgenden unter “Petrographische Modelle zur Magmengenese von Nisyros” behandelt.

Nach Papadopoulos (1984) wird der östliche Teil des Vulkanbogens in zwei Regionen unterteilt. Zu der sogenannten “Inneren Region” zählt Nisyros. Dieser Bereich wird von einer flachen, dünnen, seismologisch besonderen Schicht bestimmt. Diese Zone zeichnet sich außerdem durch lokal konzentrierte Spannungsfelder und geringe Seismizität sowie dem Fehlen größerer Erdbeben und einer hoch heterogenen Struktur aus. Sie wird als ein Magmakörper interpretiert, der relativ oberflächennah in der Kruste liegt. Phreatische Tätigkeit, heiße Quellen, Fumerolen in und um die Caldera von Nisyros unterstützen diese These (Caliro *et al.*, 2004). Außerdem konnte erhöhte seismische Aktivität in den letzten Jahren (vor allem 1990-1997) festgestellt werden (Papadopoulos *et al.*, 1998). Diese wird auf eindringendes Magma in eine vermutete Magmakammer im Nordwestteil der Insel zurückgeführt (Makris, 1984; Sachpa-zi *et al.*, 2002). Die äußere Region, zu der auch Kos zählt, ist von einer normalen, dickeren seismologischen Lage mit hoher Seismizität geprägt. In diesem Bereich sind keine Anzeichen einer Intrusion zu erkennen.

Yali und Strongyli sind kleine Nachbarinseln ca. 4-5 km nördlich von Nisyros (Abb. 1.5). Yali besteht fast ausschließlich aus Obsidian-Kuppen, die im südwestlichen Teil von “air-fall” Bimsen überlagert werden. Datierungen der Obsidiane lieferten Alter von 24 ka. Das Alter der Bimse wird wesentlich jünger geschätzt (Keller *et al.*, 1989). Die Yali-Bimse überdecken auf Nisyros die jüngsten Gesteinseinheiten. Pahia und Pyrgussa sind ebenfalls kleine benachbarte Inseln von Nisyros, auf denen Ablagerungen von Kos-Plateau-Tuff zu finden sind. Es wird angenommen, dass sie von ähnlichen Quellen gespeist wurden, ansonsten aber nicht in Zusammenhang mit Nisyros stehen (Di Paola, 1974).



**Abb. 1.5.** Satellitenbild der Insel Nisyros mit ihren Nachbarinseln: Yali (Gyali), Strongyli (Stongyli), Pahia (Pacheia) und Pyrgussa (Pergausa). Das Bild wurde in Google Earth erstellt.



## 1.5. Petrographische Modelle zur Magmagenese von Nisyros

Die Insel Nisyros wurde im vorherigen Jahrhundert eingehend untersucht. Dabei wurden petrologische und geochemische Betrachtungen angestellt. Meist werden zur Erklärung der Chemie der Gesteine die fraktionierte Kristallisation in Zusammenhang mit Magmamischung, polybarischer Entwicklung in verschiedenen Magmakammern, Kristallwachstum in verschiedenen Bereichen der Magmakammer, Magmanachschub und Assimilation von umgebenden Krustenmaterial gebracht.

Ganz frühe Arbeiten stammen von Gorceix (1873b,a, 1874a,b). Diese beschreiben überwiegend die Geographie der Insel, gehen verstärkt auf phreatische Eruptionen (Solfataren) und die verschiedenen Fumerolen und deren Chemie ein. Sie geben Einblick in die rezente Aktivität des Vulkans. Erste petrographische Beschreibungen stammen von Martelli (1917), der auch Gesteinsanalysen durchführte.

Eine der ersten ausführlichen Arbeiten zum Aufbau der Insel wurde von Davis (1968) publiziert. Diese enthält auch eine geologischen Karte. Hier werden die Vulkanite in die Kalkalkali-Reihe eingeordnet und in Verbindung mit dem Kykladen-Bogen gebracht. Die Existenz einer Caldera wird angezweifelt bzw. nicht erkannt. Davis (1968) nimmt zwei Eruptionsperioden an, die jeweils mit einem basischen Magma beginnen und mit einer sauren Schlussphase enden. Anschließend werden in der ersten Eruptionsperiode nur lokal begrenzt basische Magmen gefördert, darauf folgen Ausbrüche mit Agglomeraten. Diese Periode wird mit mächtigen Bimsablagerungen abgeschlossen. Die zweite Eruptionsperiode fördert verschiedene Laven, beginnend mit Andesiten, gefolgt von Trachyten bis Dazititen und wird mit der Förderung von Ryolithen abgeschlossen. Zeitlich wird die vulkanische Tätigkeit von Mitte/Ende des Miozäns bis rezent eingeordnet.

Keller (1971) bringt die Bimse mit dem Einsturz der Caldera in Zusammenhang und erkennt die submarine Natur der ältesten Laven.

Di Paola (1974) gliedert die Entwicklung der Insel in 5 Phasen. Die Einheiten werden mikroskopisch beschrieben. Es wurden weitere Gesamtgesteinsanalysen durchgeführt und daraus ein erstes petrologisches Modell entwickelt, bei dem als wichtigster Prozess die fraktionierte Kristallisation herausgestellt wird. Weiterhin wird Nisyros in einen plattentektonischen Zusammenhang gestellt und der kalkalkalische Inselbogen-Charakter der Gesteine betont. Die Arbeit enthält auch eine Datierung der ältesten submarinen Laven (200 ka).

Rehren (1988) stellt in einer umfangreichen Arbeit die Geochemie und Petrologie von Nisyros zusammen. Darin wird die morphologische Entwicklung der Insel Nisyros in 3 Stufen unterteilt: die submarine Basis, den komplexen Prä-Caldera-Kegel und schließlich die rhyodazitische Caldera-Serie. Außerdem werden 3 geochemische Entwicklungslinien herausgearbeitet: Nisyros-Hauptserie, Chira-Serie und Caldera-Serie. Die Entstehung der ersten andesitischen bis dazitischen Serie wird durch Niederdruck-Fraktionierung von Plagioklas, Olivin und Klinopyroxen sowie der später einsetzenden Kristallisation von Magnetit und Apatit erklärt. Die parallel dazu auftretende Chira-Serie wird durch Fraktionierung unter höherem Wasserpartialdruck von Hornblende und Klinopyroxen, bei geringerer Kristallisation von Plagioklas, modelliert. Als Stammagma wird ein andesitisches Magma der Nisyros-Hauptserie angenommen. Anhand von Spurenelement-Analysen wird eine diskontinuierlich zonierte Magmakammer vermutet, die in der oberen Zone überproportional mit mobilen Fluiden wie Chlor

und Wasser angereichert war. Dadurch war die Ausbildung einer Grenzfläche zwischen andesitischen und dazitischen Magma möglich. Die Caldera-Serie besteht aus Daziten, die durch Fraktionierung unter hohem Druck entstanden und in Verbindung mit Andesiten der Aghios-Basileus-Gruppe gebracht werden. Die Rhyolithe dieser Serie können sowohl der Nisyros-Hauptgruppe als auch den dazitischen Post-Caldera-Domen zugeordnet werden. Außerdem grenzt Rehren (1988) die zeitliche Abfolge der Einheiten durch geochemische Analysen weiter ein. Danach wurde der Prä-Caldera-Kegel nach K/Ar-Datierungen von ca. 66.6 bis 36 ka nach dem Kos-Tuff-Plateau gebildet und der Einbruch der Caldera jünger als 24 ka eingestuft.

Wyers und Barton (1989) stellt die Entwicklung der Magmen unter verschiedenen Drücken bzw. Tiefen in den Vordergrund. Sie berichten als erste von einer Lücke im SiO<sub>2</sub>-Gehalt zwischen 60 und 66 Gew.-% bei Betrachtung aller Gesteine. Diese Lücke wird mit der Existenz von verschiedenen Magmakammern in verschiedenen Tiefen begründet. Es werden zwei Serien unterschieden: einerseits basaltische Andesite und Andesite und andererseits Dazite und Rhyodazite. Dem Modell nach sind die Andesite durch AFC-Prozesse aus basaltischen Andesiten im mittleren Teil der Kruste (12 – 14 km Tiefe) entstanden, während die Rhyodazite von Daziten durch AFC-Prozesse im unteren Teilen der Kruste (27 km Tiefe) abgeleitet werden. Dabei stammen die Rhyodazite und Dazite von basaltisch-andesitischen bzw. andesitischen Magmen ab, die an der Kruste/Mantel-Grenze entstanden sind. Für die eruptierten basaltischen Andesite wird ein "High Alumina Basalt"-Stammagma aus mittleren Tiefen der Kruste angenommen. Als wichtigster Prozess der Magmagenese wird die fraktionierte Kristallisation genannt. Aber aufgrund von Modellierungen müssen auch andere Faktoren wie Assimilation und Magmamischung bei der Entstehung der Prä-Caldera-Einheiten eine Rolle gespielt haben. Magmamischung spielte vor allem bei den Post-Caldera-Domen eine Rolle, deren Stammagma sich von dem der Prä-Caldera-Einheiten unterscheidet.

Die Arbeit von Seymour St. und Vlassopoulos (1989) beschreibt die chemische Zusammensetzung von Schmelzeinschlüssen und darin gelösten Gasphasen in der Matrix der Post-Caldera-Dome und Einheiten der Prä-Caldera. Der hohe Gehalt an volatilen Komponenten in den Prä-Caldera-Magmen wird als auslösender Faktor für die explosive Calderaformation interpretiert. Der hohe Anteil an Volatilen in den Post-Caldera-Magmen ist ein Hinweis auf die potentielle explosive Ausbruchsfahr auf Nisyros. Die Zusammensetzungen der Schmelzeinschlüsse sind meist weiter entwickelt als die zugrunde liegenden vergleichbaren Gesamtgesteinsanalysen. Dies wird durch das Einschließen entwickelter Schmelze durch einzelne Plagioklasphänokristalle während der späten Auskristallisation in der Magmakammer erklärt. Variationen in der chemischen Zusammensetzung der Schmelzeinschlüsse werden außerdem durch Magmamischung erklärt. Für wassergesättigte andesitische Schmelzen wird eine Temperatur von 950-1000°C angenommen. Für rhyolitische Schmelzeinschlüsse wurden Heitzsch-Experimente durchgeführt, die Temperaturen von 905-950°C ergaben (etwa 5 Gew.-% Wassergehalt). Die Textur der Laven und Dome gibt nach Seymour St. und Vlassopoulos (1989) keinen Grund zur Annahme, dass die Schmelzen überhitzt waren. Die primitive Schmelzbildung hat demnach in Tiefen von 30 – 140 km stattgefunden. Die Magmareservoire werden in einer Tiefe von 2 – 8 km angenommen.

Seymour St. und Lalonde (1991) stellen die stabil bleibende Sauerstoffugazität während und nach Bildung der Caldera heraus. Demnach spiegelt die Zusammensetzung der Eisen-Titan-Oxide in Prä-, Syn- und Post-Caldera-Serien ein relativ geschlossenes System wider,

mit Ausnahme des Caldera-Kollaps'. Ungewöhnlich hohe Sauerstoff fugazitäten in anderen Caldera-Vulkanen werden auf die Wechselwirkung zwischen Magma und meteorischen Wässern zurückgeführt.

Die Veröffentlichung von Limburg und Varekamp (1991) beschäftigt sich eingehend mit der pyroklastischen Einheiten, die vor dem Caldera-Kollaps abgelagert wurde.

Seymour St. und Vlassopoulos (1992) gehen verstärkt auf Magmamischung ein, welche sie mit Hilfe von Spurenelementanalysen modellieren. Es wird eine zonierte Magmakammer interpretiert, die im oberen Teil rhyodazitisches Magma und im unteren Teil basaltisches Magma enthält. Durch Mischung beider Magmen werden dazitische Magmen erzeugt. Zusätzlich kommt es zu Mischungen von basischem Magma mit weiter differenziertem Magma. Insgesamt stellt für die Entwicklung der Magmen die Magmamischung einen wichtigeren Prozess dar als Assimilation der Kruste.

Die Publikation von Francalanci *et al.* (1995) stellt eine wichtige Grundlage dieser Arbeit dar. Anhand von umfangreichen Gesamtgesteinsanalysen über Haupt-, Spurenelemente und Sr-Isotopie wurde ein detailliertes Modell zur Entstehung der Magmen entwickelt. Die Genese der Magmen wird durch Konvektion und Kristallisation in einer Magmakammer, sowie mit Nachschub von Magmen in diese Kammer erklärt. Die Prä-Caldera-Einheiten wurden durch AFC-Prozesse in einer konvektierenden Magmakammer in geringen Tiefen gebildet. Die Einheiten sind unter Tab. 1.3 aufgeschlüsselt. Nach Francalanci *et al.* (1995) gab es in der Magmakammer Phasen der Konvektion, bei der Teile der Kristalle zurückgehalten und akkumuliert wurden und Phasen, bei der mit Erreichen der kritischen Kristallisation die Konvektion in Stillstand geriet. Während dieser Phasen wurden die basaltischen Andesite (LAL, MAL), Andesite (LAL, MAL, UAL) und Dazite (LDL) der Prä-Caldera-Einheit gebildet, die unterschiedliche Sr-Isotopien und Gehalte an Phänokristallen aufweisen. Mit Einsetzen der Kristallisation von Hornblende (und Zirkon) aus dem andesitischen Magma, das wahrscheinlich mit dem Anstieg des Si-Gehaltes der Schmelze verbunden ist, entstehen dem Modell nach Dazite (UDL). Der kristallarme Teil des andesitischen Magmas fängt wieder an zu konvektieren und mit Abkühlung setzt ein neuer Zyklus ein, der Rhyolithe (MRL) und Pyroklastika (LP) fördert. Für die Magmaevolution, die zur Formung der Caldera führte, wird ein oberflächennahes Reservoir angenommen, das eventuell in der Kyra-Episode entstanden ist. In der Syn-Caldera-Phase kam es durch die explosive Förderung von pyroklastischen Produkten (LP und UP) zum Calderakollaps und zur Ablagerung von Si-reichen Laven (Nikia), die Einschlüsse enthalten. Das neue nachströmende mafische Magma unterlagerte eventuell das Si-reiche Magma in der Kammer. Durch das neue Magma kam es zur Aufheizung und Konvektion setzte erneut ein. In der Zwischenzone der zonierten Magmakammer kam es teilweise zur Resorption der Kristalle und Mischung der Magmen. Dieser Prozess, gekoppelt mit AFC-Prozessen im oberen Teil der Kammer führte zur Bildung der Nikia-Laven und post-calderen Domen (PCD). Es wird angenommen, dass die Prä-Caldera-Einheiten vorwiegend durch AFC-Prozesse gebildet wurden, während die PCD-Dazite vor allem durch Magmamischung entstanden sind.

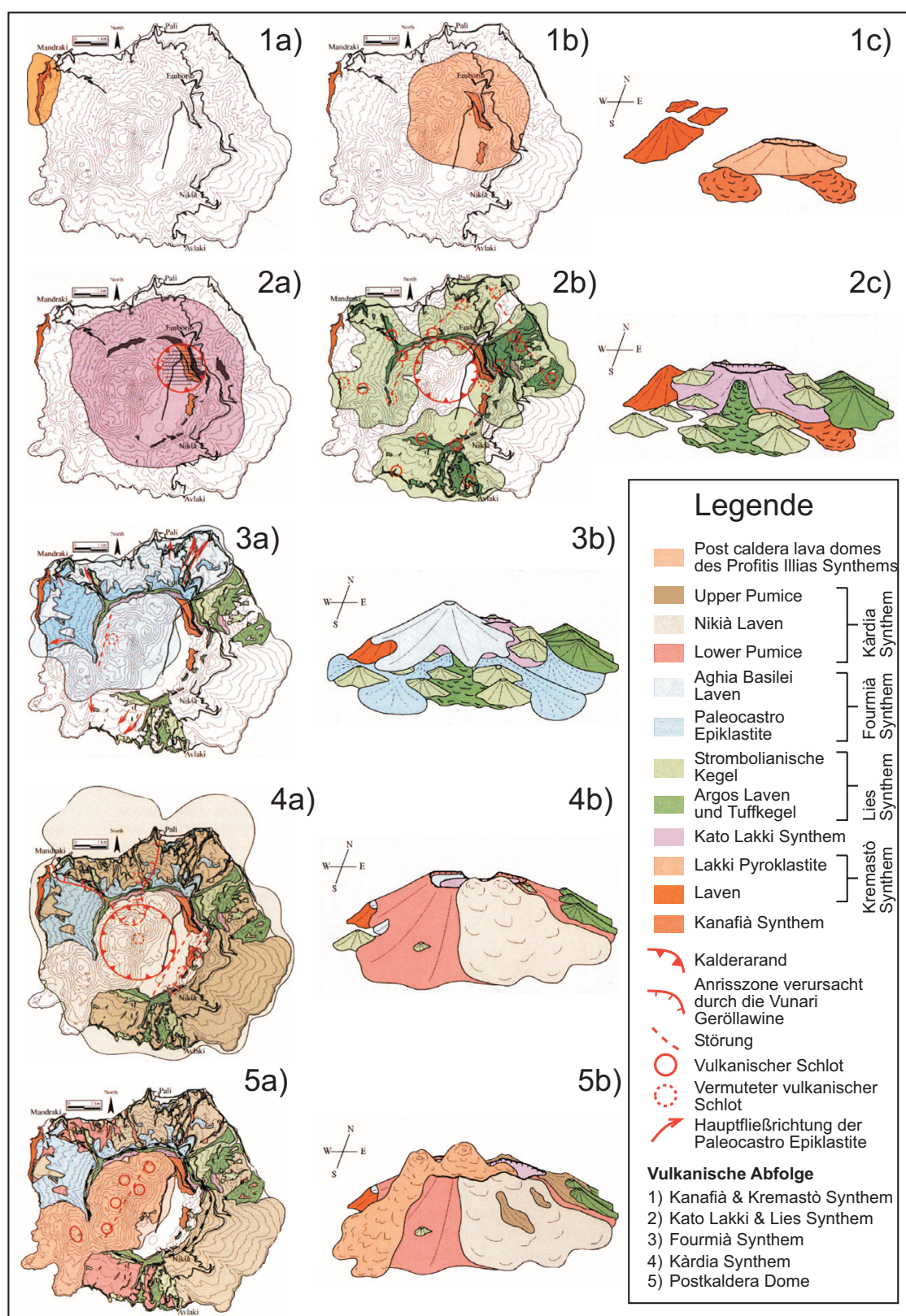
Volentik *et al.* (2002) nehmen eine genaue Gliederung der pyroklastischen Ablagerungen vor. Es wird eine ursprünglich relativ kleine Caldera in der frühen Phase der Aktivität von Nisyros postuliert und die heutige Caldera durch mehrere Formungsereignisse erklärt, die in Zusammenhang mit den tektonischen Hauptstrukturen gebracht werden.

In der Veröffentlichung von Buettner *et al.* (2005) wird eine Lücke im SiO<sub>2</sub>-Gehalt ("sili-

ca gap”) zwischen 61 und 68 Gew.-% der Gesteine betont. Die Daten von Francalanci *et al.* (1995, 2006) zeigen jedoch dieses Phänomen nicht. Wie in Francalanci *et al.* (2006) dargestellt, ist diese Lücke wahrscheinlich mit einer zu geringen Anzahl an Analysen verbunden. Weiterhin werden in Buettner *et al.* (2005) Hf-, Nd- und Pb-Isotopenverhältnisse und Modellalter behandelt. Anhand von Betrachtungen der Nd- und Sr-Isotopenverhältnisse wird für die Magmengenese nicht von einer einfachen binären Mischung zwischen N-MORB-Mantel und oberem Krustenmaterial ausgegangen, sondern mindestens auf drei weitere verschiedene Reservoirs geschlossen: (a) ein primitives Mantel-Magma, (b) ein Mantel-Fluid und (c) ein oder mehrere entwickelte Krusten-Anteile. Demnach wird die Magmakammer nach der Explosion der LP als geschlossenes System (ohne weiteres Eindringen von Magma) betrachtet, in dem 50-60% des Magmas auskristallisierte, was zu einer Erhöhung der Viskosität desselben führte. Die Anreicherung von Wasser und der Zustrom von primitiven Fluiden führte zur Kristallisation von wasserhaltigen Mineralen, wie Amphibol. Durch eine Zunahme der Wasseraktivität wurde die Viskosität des Magmas wieder herabgesetzt, wodurch der Ausbruch der Nikia-Laven möglich wurde.

Der Sonderband von Hunziker und Marini (2005) umfasst verschiedene Beiträge zur Geologie Nisyros und enthält auch eine ausführliche geologische Karte. Bei der Erstellung der Karte wird die Stratigraphie in den Vordergrund gestellt. Dabei werden Tephra-Ablagerungen als Leithorizonte verwendet und Fazies-Analysen hinzugezogen, um eruptive Zyklen zu rekonstruieren. Es werden unter anderem der Zusammenhang zwischen Tektonik und Caldera-Kollaps herausgearbeitet sowie genaue Modelle (Abb. 5.6) der Förderungszentren vorgestellt. In der petrologischen Zusammenfassung werden die auch in anderen Veröffentlichungen genannten Prozesse (AFC, Magmenmischung etc.) aufgegriffen und darauf hingewiesen, dass die Genese der höher entwickelten Laven noch ungeklärt sei und weitere Analysen notwendig sind. Desweiteren werden der Fluid-Fluss in den hydrothermalen Kratern und deren Geochemie, CO<sub>2</sub>-Austritte aus den Böden, Alteration der Ablagerungen durch hydrothermale Prozesse, und das Gefahrenpotential erneuter Ausbrüche diskutiert.

In Zellmer und Turner (2006) werden die Gesteinseinschlüsse der PCD-Einheiten vertieft betrachtet. Darin wird beobachtet, dass die Gesteinseinschlüsse meist resorbierte Randtexturen zeigen, was auf ein Ungleichgewicht mit dem Wirtsgestein hinweist. Dies wird mit Untermengung eines mafischeren Magmas in das Reservoir vor der Eruption erklärt. Weiterhin stammen die PCD demnach von einem jungen plutonischen Magmakörper ab. U-Th-Ungleichgewichtsdatierungen ergeben Alter von weniger als 100 ka für die mafischen Gesteinseinschlüsse. Anhand dessen wird eine relativ lange Krusten-Verweildauer der Einschlüsse angenommen und auf eine Entwicklung von primitiven Inselbogenbasalten zu Vulkaniten mit intermediärer Zusammensetzungen in weniger als 140 ka geschlossen.



**Abb. 1.6.** 3D-Modell der Entwicklung von Nisyros: (1a-1c) Kremastò Synthem, (2a-2c) Lies Synthem, (3a, b) Fournià Synthem, (4a, b) Nikià Lava, (5a, b) Profitis Illias Synthem; Blick von oben: 1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 4a, 5a; Blick von Süden auf die Insel: 1c, 2c, 3b, 4b, 5b; verändert nach Vanderkluyzen *et al.* (2005).



## 2. Methoden

### 2.1. Probennahme

Bei einem 10-tägigen Geländeaufenthalt auf der Insel Nisyros im September 2004 wurden 37 verschiedene Lavaströme bzw. Pyroklastit-Ablagerungen beprobt (Abb. 1.4). Diese Proben können 13 verschiedenen stratigraphischen (geochemischen) Einheiten zugeordnet werden. Dabei lassen sich Proben, die einer gemeinsamen Einheit angehören, durch den Gehalt der Phänokristalle und/oder durch die stark voneinander abweichende geographische Lage voneinander unterscheiden. Die Gesteinseinteilung wurde von Francalanci *et al.* (1995) übernommen.

### 2.2. Probenaufbereitung

Es wurde von jeder Einheit mindestens ein abgedeckter Dünnschliff (30 µm) angefertigt. Die Dünnschliffe wurden unter einem Polarisationsmikroskop der Firma Leica auf den Mineralbestand untersucht. Dabei wurden bestimmte Proben für weitere Untersuchungen an der Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS) bzw. einem Sekundärionen-Massenspektrometer (SIMS) ausgewählt. Auswahlkriterien stellten hierbei Zustand und auffällige Zonierungen der Kristalle sowie ihre Größe dar. Es wurden Mineralanalysen in 21 verschiedenen Dickschliffen und 3 Körnerpräparaten durchgeführt. Von den ausgewählten 14 Proben wurden runde Dickschliffe (150 µm) hergestellt (von manchen Proben gibt es mehrere Dickschliffe). Diese wurden mit Kohlenstoff bedampft und im Rasterelektronenmikroskop (REM) auf Verwachsungen und Zonierungen untersucht. Außerdem bilden die erzeugten Rückstreuelektronenbilder von Phänokristallen und umgebender Matrix die Basis für die Dokumentation der weiteren Analysenwege. Für die EMS wurden pro Probe ca. 5 Plagioklas-Phänokristalle und 3 Pyroxen-Phänokristalle ausgewählt und auf Hauptelementgehalte analysiert. Die Elemente Lithium, Beryllium, Bor sowie vereinzelt Strontium und Barium wurden mit einem Sekundärionen-massenspektrometer (SIMS) bestimmt. Die auf Haupt- und Spurenelemente (incl. Li, Be, B, Sr, Ba) analysierten Phasen umfassen vorwiegend Plagioklas, Klinto- und Orthopyroxen, Olivin sowie Amphibol. Diese wurden später ebenfalls im SIMS untersucht. Über die Phänokristalle wurden überwiegend Längsprofile mit einem Messpunkt Abstand von 5 – 10 µm gelegt. Dabei liegt die Größe der analysierten Kristalle zwischen 200 µm und 3 mm. Im SIMS wurden diese Profile nachgefahren, wobei ca. 5-20 Messpunkte einem Profil entsprechen und ein Messpunkt zwischen 15 und 20 Minuten Analysezeit bedarf. Hierbei wurden die Gehalte an Li, Be und B sowie teilweise Sr und Ba im Kristall ermittelt. Zusätzlich wurden 9 weitere Dickschliffe von verschiedenen Einheiten (Lavaströmen) angefertigt, welche ebenfalls im Rasterelektronenmikroskop untersucht wurden. Außerdem wurden Kristalle für die Bestimmung von Spurenelementgehalten in Plagioklas und Pyroxen mittels LA-ICP-MS ausgewählt.

Aus denselben Proben wurden Plagioklase zur Bestimmung der Sr-Isotopie mittels MC-LA-ICP-MS ausgewählt. Dabei wurde, sowohl bei den Spurenelementanalysen als auch bei den Sr-Isotopie-Messungen, je ein Messpunkt in den Rand und einer in den Kern gelegt. Bei stärkerer Zonierung wurde zusätzlich ein Punkt in die Zwischenzone gesetzt. Bei ausgewählten Plagioklasen, Pyroxenen und Olivinen wurden Li-Isotopie-Analysen durchgeführt. Desweiteren wurden im Glas der rhyolithischen Proben die Haupt- und leichten Elemente bestimmt. Von den Bimsproben wurden Körnerpräparate hergestellt. Die Ergebnisse aller geochemischen Analysen, die in der Arbeit nicht dargestellt werden, befinden sich auf einem beigelegten Datenträger.

### 2.2.1. Herstellung der Körnerpräparate

Je 2 Proben der 2 verschiedenen pyroklastischen Einheiten wurden in der Aufbereitung nach der Trocknung mechanisch zerbrochen und im Backenbrecher weiter schonend zerkleinert. Das Material wurde anschließend mit Hilfe von Analysesieben mit unterschiedlicher Maschenweite in einer Siebmaschine nach 6 Korngrößen getrennt ( $<63\ \mu\text{m}$ ,  $63\text{-}125\ \mu\text{m}$ ,  $125\text{-}250\ \mu\text{m}$ ,  $250\text{-}500\ \mu\text{m}$ ,  $500\text{-}1000\ \mu\text{m}$ ,  $>1000\ \mu\text{m}$ ). Unter einem Binokular wurden mit der Pinzette Einzelkörner nach Größe und Kristallart ausgelesen. Auf diese Weise wurden aus den 4 Proben 4 Phasen separiert: Plagioklas, Klinopyroxen, Orthopyroxen und Amphibol. Die anschließende Reinigung der Mineralkörner erfolgte mit destilliertem Wasser und Ethanol in einem Ultraschallbad. Dieser Vorgang wurde mehrfach wiederholt und die Kristalle abschließend im Trockenschrank über Nacht gelagert. Aus den Mineralfraktionen wurden Körnerpräparate unterschiedlicher Kristallgröße ( $250\text{-}500\ \mu\text{m}$  und  $500\text{-}1000\ \mu\text{m}$ ) hergestellt. Diese wurden erst im REM dokumentiert und anschließend mittels EMS und SIMS auf Hauptelemente und leichte Elemente analysiert (Profillänge  $200\ \mu\text{m}$  bis  $3\ \text{mm}$  je Mineralkorn).

## 2.3. Analytik

### 2.3.1. Rasterelektronenmikroskop (REM)

Mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) (englisch "Scanning Electron Microscope - SEM") wird mit Hilfe eines feingebündelten Elektronenstrahls die Oberfläche eines Materials abgerastert. Zur Erzeugung des Elektronenstrahls wird ein gebogener Wolfram-Draht als Glühkathode verwendet. Dieser wird erhitzt und emittiert dadurch Elektronen, die durch ein elektrisches Feld beschleunigt werden. Über Kondensorlinsen wird der Strahl gebündelt und ausgerichtet. Beim Auftreffen des Strahls auf die Probe sind verschiedene Wechselwirkungen mit den Atomen der Probe zu beobachten. Es lassen sich sogenannte Sekundärelektronen oder Rückstreuelektronen sowie Röntgenstrahlen detektieren. Der gesamte Vorgang findet im Hochvakuum statt, um Wechselwirkungen mit Atomen bzw. Molekülen in der Luft auszuschließen. Für die Arbeit wurden vorwiegend Rückstreuelektronen- und Sekundärelektronenbilder aufgenommen. Niederenergetische Sekundärelektronen (SE) sind schwach gebundene Elektronen aus der Probe. Sie entstehen oberflächennah ( $< 10\ \text{nm}$ ) und haben ein geringes Anregungsvolumen. Dies ermöglicht eine hohe Auflösung des Sekundärelektronen-Bildes und



eignet sich zur Abbildung der Oberfläche von Mineralen und Materialien. So können zum Beispiel Messpunkte vom SIMS dokumentiert werden.

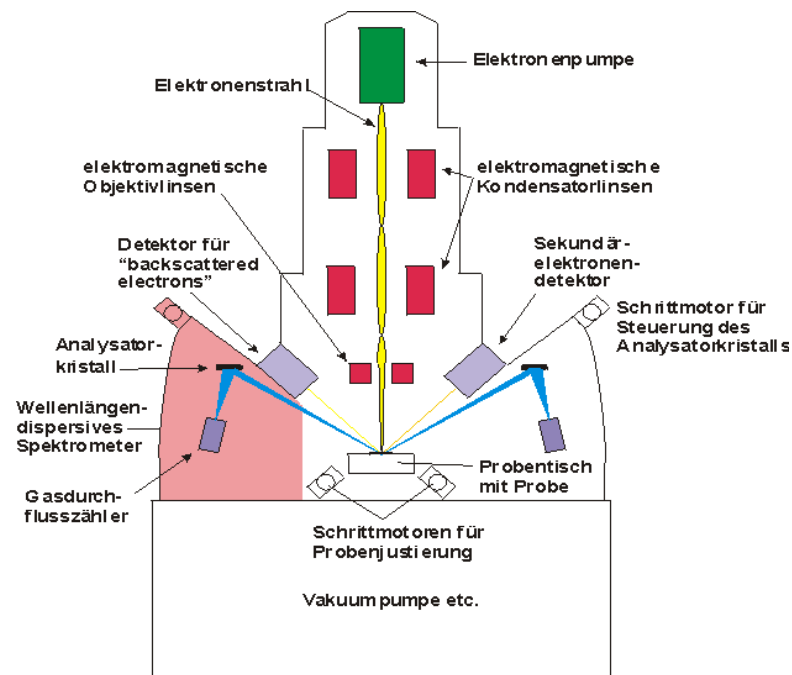
Rückstreuielektronen (Back Scattered Electrons (BSE)): Für die Dokumentation wurden überwiegend BSE-Bilder aufgenommen. Diese Elektronen des Strahls sind zurückgestreut. Rückstreuielektronen sind hochenergetisch, aber nicht so oberflächennah wie Sekundärelektronen, d.h. ihre Auflösung ist schlechter. Dabei spiegeln sie chemische Materialkontraste wieder und eignen sich deshalb sehr gut zur Darstellung von Zonierungen in Mineralen. Die Intensität der abgebildeten Helligkeit hängt von der mittleren Ordnungszahl des Materials ab. Elemente mit hohen Ordnungszahlen erzeugen eine stärkere Rückstreuung, erscheinen also hell. Elemente mit einer niedrigen Ordnungszahl streuen weniger und sind daher dunkler. Dadurch lassen sich indirekt Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung des Minerals führen.

Die zuvor am Porlarisationsmikroskop ausgewählten Proben wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop (LEO 440, Baujahr 1998) in Heidelberg vertieft auf Zonierungen, Risse, Einschlüsse und Erhaltungszustand untersucht. Außerdem wurden BSE-Bilder angefertigt, welche im wesentlichen der Dokumentation dienen. Es wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem Strahlstrom von 2 – 15 nA gearbeitet.

### 2.3.2. Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS)

Mit der EMS wurden quantitative Analysen durchgeführt. Die Probenoberfläche muss leitend sein und wird meist mit Kohlenstoff bedampft. Das Grundprinzip einer Mikrosonde beruht auf einem fokussierten Elektronenstrahl, der in der Probe charakteristische Röntgenstrahlen anregt. Durch den auftreffenden Elektronenstrahl werden an dieser Stelle der Probe die Elektronen der unteren Schale (vorwiegend K- und L-Schale) angeregt und auf ein höheres Energieniveau gehoben. Beim Zurückfallen der Elektronen auf ihre Ursprungsschale werden Röntgenstrahlen emittiert. Diese haben charakteristische Wellenlängen, die bestimmten Elementen zugeordnet werden können. Die Messung der Röntgenstrahlung erfolgt bei der quantitativen Analyse wellenlängendispersiv. Man verwendet unterschiedliche Kristallspektrometer (hier 5), um verschiedene Wellenlängenbereiche abzudecken. Als Detektor dient ein gasgefülltes Zählrohr. (Aufbau einer Mikrosonde siehe Abb. 2.1.) Durch den Vergleich der gemessenen Spektren und deren Intensitäten mit bekannten Referenzproben können Konzentrationen unter Zuhilfenahme einer Matrixkorrektur quantitativ bestimmt werden. Dabei ist jedem Element mindestens ein Standard zugeordnet. Der Standard sollte hohe Konzentrationen des Elementes beinhalten, für das er verwendet wird. Weiterhin sollte er eine ähnliche Kristallstruktur (Matrix) und Zusammensetzung haben, wie das zu analysierende Mineral. Daher wurden für verschiedene Minerale unterschiedliche Messprogramme (Labels) mit jeweils unterschiedlichen Standards verwendet, siehe Tab. 2.1. Die Sonde wurde täglich mit synthetischen und natürlichen Standards kalibriert.

Die Hauptelemente der Minerale (Plagioklas, Pyroxen, Olivin, Amphibol und Glas-Matrix) wurden mit einer Elektronenstrahlmikrosonde des Typs CAMECA SX 51 (Baujahr 1993) in Heidelberg an polierten, nicht abgedeckten Dick- (150 – 200 µm) und Dünnschliffen (30 µm) bestimmt. Die dickeren Schliffe wurden für die Laserablation der Spurenelement- und Isotopenanalysen benötigt. Die Analysen wurden hauptsächlich bei einer Beschleunigungsspan-



**Abb. 2.1.** Aufbau einer Elektronenstrahl-Mikrosonde.

nung von 15kV und einem Strahlstrom von 20nA durchgeführt. Um das Abdampfen der Alkali-elemente (Na und K) zu verhindern, wurden die Plagioklase bei einem Strahlstrom von 10nA analysiert. Der Strahldurchmesser betrug normalerweise weniger als 1  $\mu\text{m}$ , was einem analysierten Bereich mit dem Umfang von 2 – 3  $\mu\text{m}$  entspricht. Zur Verhinderung des Abdampfens der Alkali-elemente (Na und K) wurde für die Plagioklase der Strahl auf 5  $\mu\text{m}$  aufgezogen.

<b>Plagioklas</b> fspa				
Element	Standard	Spektrometer-kristall	Zählzeit Peak in s	Nachweisgrenze in wt%
Na	Albit	TAP	20	0.04
K	Orthoklas	PET	20	0.03
Ca	Anorthit	PET	20	0.03
Fe	Hämatit	LIF	40	0.04
Al	Anorthit	TAP	20	0.06
Si	Wollastonit	TAP	40	0.03

<b>Pyroxene</b> gena				
Element	Standard	Spektrometer-kristall	Zählzeit Peak in s	Nachweisgrenze in wt%
Na	Albit	TAP	10	0.04
Mg	MgO	TAP	10	0.07
Al	Korund	TAP	10	0.06
Si	Wollastonit	TAP	10	0.03
K	Orthoklas	PET	10	0.03
Ca	Wollastonit	PET	10	0.04
Mn	Rhodonit	LIF	10	0.08
Fe	Hämatit	LIF	10	0.11
Ti	Rutil	PET	10	0.06
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LIF	10	0.07

<b>Olivin</b> genani				
Element	Standard	Spektrometer-kristall	Zählzeit Peak in s	Nachweisgrenze in wt%
Na	Albit	TAP	10	0.04
Mg	MgO	TAP	20	0.05
Al	Korund	TAP	30	0.03
Si	Wollastonit	TAP	20	0.02
K	Orthoklas	PET	10	0.03
Ca	Wollastonit	PET	30	0.02
Mn	Rhodonit	LIF	10	0.08
Fe	Hämatit	LIF	10	0.11
Ti	Rutil	PET	20	0.05
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LIF	20	0.05
Ni	NiO	LIF	30	0.07

<b>Glas/Matrix</b> jcglass				
Element	Standard	Spektrometer-kristall	Zählzeit Peak in s	Nachweisgrenze in wt%
Na	Albit	TAP	10	0.05
Mg	MgO	TAP	10	0.07
Al	Korund	TAP	10	0.05
Si	Wollastonit	TAP	10	0.04
P	Apatite	PET	30	0.1
K	Orthoklas	PET	10	0.04
Ca	Wollastonit	PET	10	0.03
Mn	Rhodonit	LIF	10	0.08
Fe	Hämatit	LIF	10	0.12
Ti	Rutil	PET	10	0.06

**Tab. 2.1.** Messbedingungen der EMS für Plagioklas, Pyroxen, Olivin und Glaszusammensetzung.

### 2.3.3. Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (in englisch: inductively-coupled-plasma mass-spectrometry) ist eine Analysemethode, welche die Bestimmung einer Vielzahl von Elementen in relativ kurzer Zeit ermöglicht. Sie wird aufgrund ihrer Nachweisstärke vor allem für die Analyse von Spurenelementen verwendet. Durch die Kopplung mit einem Laser-Ablations-System wird die direkte Analyse von Festkörpern ermöglicht. Dieses Gerät wird dann kurz LA-ICP-MS genannt.

Mit dem Laser werden kleine Partikel aus der Probe geschossen und anschließend in das Massenspektrometer geleitet. Als Trägergas wurde ein He-Ar-Gemisch verwendet. Im Plasma wird das zu analysierende Material dann bei etwa 8000 K ionisiert. Danach werden die Ionen durch eine angelegte Hochspannung im Massenspektrometer beschleunigt und durch Linsen fokussiert. Im Vakuum-System werden sie durch einen Sektormagneten und einen elektrostatischen Analysator geleitet. Durch die Kombination von einem magnetischen Sektorfeld als Massenfilter mit einem elektrostatischen Sektorfeld als Energiefilter wird eine Doppelfokussierung erreicht. (Bei dem Gerät zur Isotopenanalyse ist diese Anordnung umgekehrt.) Der Ionenstrahl wird auf diese Weise nach Ionen mit unterschiedlicher Masse und Energie getrennt. Bei Spurenelementanalysen dient ein Sekundärelektronenvervielfältiger (SEV) als Detektor. Die Ionen werden detektiert, d.h. in ein elektrisches Signal "verwandelt". Dabei wird sowohl das Auftreffen eines einzelnen Ereignisses (Puls-Signal) registriert, als auch die Summe vieler auftreffender Ionen als Strom (Analog-Signal) gemessen. Der Detektor besteht aus einer Reihe hintereinander geschalteter Dynoden. Der ersten Dynode liegt eine Spannung von etwa  $-2500\text{ V}$  an. Beim Auftreffen der Ionen auf die erste Dynode werden Elektronen frei, die dann über weitere Dynoden mit immer weiter abnehmender Spannung nach dem Elektronen-Multiplier-Prinzip verstärkt werden. Am Ende des Detektors wird das ankommende Signal mit einer Diskriminator-Schaltung in Form von Pulsen gezählt. Im mittleren Teil des Detektors wird ein Teil des Stroms abgegriffen, verstärkt und in ein digitales Signal umgewandelt. Zur Bestimmung der Sr-Isotopie wird ein Multikollektor als Detektor verwendet. (Das Gerät wird abgekürzt LA-MC-ICP-MS genannt.) Dieser Detektor besteht aus 9 gegeneinander bewegbaren Faraday cups, die das simultane Messen von mehreren Isotopen ermöglichen. Auf diese Weise können alle Sr-Isotope gleichzeitig gemessen werden. Der Ionenstrom wird als Spannungsabfall über einem Widerstand gemessen.

Die Spurenelementanalysen von Mineralen (Klinopyroxen und Plagioklas) wurden in der J.W. Goethe Universität, Frankfurt am Main in-situ mit LA-ICP-MS in Zusammenarbeit mit Yann Lahaye durchgeführt. Das Laser-Ablations-System gehört zum Typ Merchantek LUV213, das ICP-MS zum Modell ThermoFinnigan Element2. Zur Analyse wurden 11 Dickschliffe verschiedener Einheiten verwendet. Die Minerale wurden bereits in der Mikrosonde auf ihre Hauptelemente analysiert. Mit dem Laser wurden an den Mineralen jeweils Punktmessungen, soweit möglich im Kern- und Randbereich, durchgeführt. Alle Messungen wurden bei einem Strahldurchmesser von  $95\text{ }\mu\text{m}$  über 90 Zyklen bei einer Pulsrate von 10 Hz durchgeführt. Als externer Standard wurde NIST SRM 612 für Klinopyroxen bzw. NIST SRM 614 für Plagioklas (künstliche Gläser mit bekannter Spurenelementkonzentration) nach jeweils 6 Messungen gemessen. Nähere Informationen zu den Standards finden sich in Horn *et al.* (1997) und Pearce *et al.* (1997). Die gemessenen Konzentrationen dieser Standards wur-

den zur Berechnung der Probenkonzentrationen im Programm “Glitter” benötigt. Desweiteren wurde Si (aus EMS Messungen bekannt) als interner Standard verwendet.

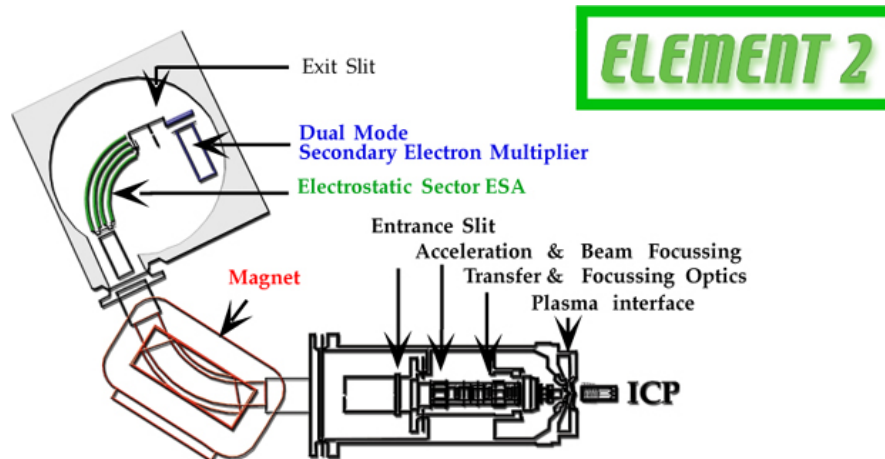


Abb. 2.2. Aufbau einer ICP-MS, Typ Element 2, Thermo Finnigan.

Die Sr-Isotopie-Messungen wurden mit Hilfe von Yann Lahaye und Stefan Weyer ebenfalls an der J.W. Goethe Universität Frankfurt am Main durchgeführt. Zur Laser Ablation wurde auch hier das System von Merchantek Typ LUV213 verwendet. Bei dem Massenspektrometer handelte es sich um ein ThermoFinnigan Neptune. Die Messungen erwiesen sich als komplexer als gedacht. Isobare Interferenzen wie  $^{87}\text{Rb}$  auf  $^{87}\text{Sr}$  und  $^{86}\text{K}$  auf  $^{86}\text{Sr}$  mussten offline korrigiert werden. Zur Korrektur wurden die natürlichen Isotopenverhältnisse  $^{86}\text{K} / ^{83}\text{Kr} = 1.505$  und  $^{87}\text{Rb} / ^{85}\text{Rb} = 0.3857$  verwendet. Außerdem wurde offline eine Massendiskriminierungs-Korrektur durchgeführt. Um Interferenzen mit Kr aus dem Gasfluss auszuschließen, wurde vor und nach jedem Probenwechsel ein *gass blank* gemessen und vom *background* subtrahiert. Trotzdem ließen sich noch leichte unbekannte Interferenzen während der Messungen feststellen. Um eine genauere Korrektur (vor allem auf der Rb-Interferenz) zu erhalten, wurden vor den Laser-Ablationsmessungen mehrere Standardmessungen in Lösung vorgenommen. (Die “Solution” Analysen liefern ein stärkeres und stabileres Signal.) Als externer Standard wurde anschließend und zwischen Probenwechseln ein Plagioklas, dessen genaues Sr Isotopenverhältnis aus TIMS-Messungen bekannt ist (Rankenburg, 2000), gemessen. Die relative Präzision der Messung schwankt ab der vierten Dezimale des gemessenen Ergebnisses. Da für präzise Messungen mindestens  $400\mu\text{g/g}$  Sr in den zu analysierenden Plagioklasen enthalten sein sollte, wurden die drei andesitischen Proben nicht analysiert. In Davidson und Tepley III (1997), Davidson *et al.* (2001) und Tepley III *et al.* (2000) wird vertieft auf die Analyse von Sr-Isotopenverhältnissen in Plagioklas eingegangen.

### 2.3.4. Sekundärionen-Massenspektrometer (SIMS)

Der Aufbau des Sekundärionen-Massenspektrometers entspricht in seinen Grundstrukturen dem des Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma. Allerdings wird hier die Probe mit einem Primärionenstrahl beschossen. Es wurde Sauerstoff als Primärion verwendet. Die Primärionen werden auf eine Energie von 5 – 20 keV beschleunigt. Der Strahl wird mit Hilfe von elektrostatischen Linsen auf die Probe fokussiert. Durch den auftreffenden Primärionenstrahl werden kaskadenartig Atome und Moleküle, die elektrisch neutral, positiv oder negativ geladenen sein können, herausgeschossen. Die so entstandenen Sekundärionen werden durch eine angelegte Spannung beschleunigt und als erstes in einen elektrostatischen Energiefilter geleitet. Danach werden sie zur Massentrennung durch einen Sektormagneten geleitet. Der gefilterte Sekundärionenstrahl wird in einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) detektiert (Funktionsweise unter LA-ICP-MS). Um eine Aufladung der Probe zu verhindern, wird diese mit Gold beschichtet. Ein sekundärionenoptisches Bild der Probe wird durch ein Channeltron auf einen Bildschirm projiziert. Das SIMS findet in den Geowissenschaften vor allem wegen der sehr hohen Empfindlichkeit bei einer hohen Ortsauflösung Anwendung.

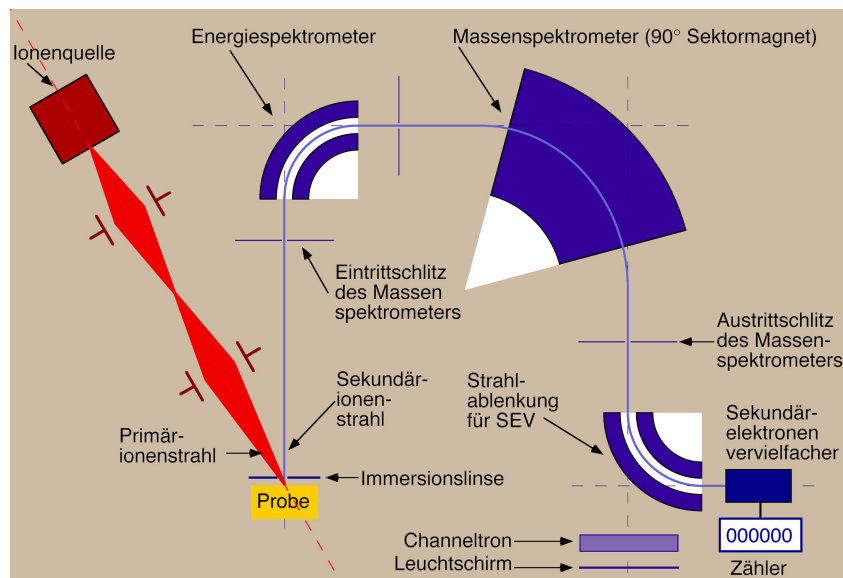


Abb. 2.3. Schematischer Aufbau eines Sekundärionen-Massenspektrometer (SIMS).

Mit dem SIMS wurden die Elemente Li, Be und B sowie in einigen Fällen Sr und Ba in Heidelberg gemessen. Bei dem Gerät handelt es sich um eine modifizierte CAMECA ims 3f, Baujahr 1983. Über ausgewählte Minerale, die bereits mit der Mikrosonde auf Hauptelemente analysiert wurden, wurden Profile gelegt. Um Kontaminationen zu vermeiden, wurden mit einer Feldblende gearbeitet (Marschall und Ludwig, 2004). Es wurden überwiegend grobe (30 – 50 µm) Profile mit Feldblende 2 aufgenommen. Durch die Blende wird der zu analysierende Bereich auf etwa 12 µm (bei genannten Messbedingungen) verkleinert. In einem späteren Stadium der Arbeit wurden Profile mit kleinerem Abstand (5 – 10 µm) aufgenommen. Dabei wurde Feldblende 3 verwendet. Der analysierte Bereich wurde hierbei auf 5 µm verkleinert. Durch Umbau des Gerätes und somit dem Einbau einer kleineren Feldblen-

de wurde es erst im späteren Abschnitt der Arbeit möglich, Profile mit engem Abstand von ca. 5 – 10  $\mu\text{m}$  aufzunehmen. Das Messen mit kleineren Abständen ermöglicht Diffusionsprofile in Mineralen über kleine Abstände (150  $\mu\text{m}$ ) besser auflösen zu können. Für grobe Messungen mit Feldblende 2 wurde mit einem Strahlstrom von 20 nA und einer Primärionenenergie von 14.5 keV gearbeitet. Die Beschleunigungsspannung betrug 4.5 keV, das Energiefenster 40 eV. Der Offset, der zur Minimierung von Matrixeffekten und zur Minimierung molekularer Interferenzen dient Ottolini *et al.* (1993), wurde auf 75 eV gesetzt. Bei späteren räumlich kleiner aufgelösten Profilen mit Feldblende 3 wurde der Strahlstrom auf 1 – 4 nA verringert. Die Primärionenenergie betrug 14.5 keV. Das Energiefenster lag bei 40 eV. Jede Analyse wurde über 10 bzw. 8 Zyklen durchgeführt, mit unterschiedlichen Integrationszeiten angepasst an die jeweiligen Elementgehalte. Als Standard wurde NIST SRM-610 verwendet. Weiterhin wurde der  $\text{SiO}_2$  Gehalt aus den EMS Analysen als Referenz benutzt. Um Interferenzen (z.B. auf  $^7\text{Li}$ ) auszuschließen, wurde bei einer Massenaufösung von ca.  $\sim 1000\text{ m}/\Delta\text{m}$  gearbeitet. Durch diese hohe Auflösung lassen sich Profile aufnehmen, die sich zur Modellierung von Diffusionsgradienten eignen. Die Messbedingungen werden in Tab. 2.2 abgebildet.

Setup normal LiBeBSi		Setup LiCaSi	
Energiefenster (eV)	40	Energiefenster (eV)	40
Offset (eV)	75	Offset (eV)	75
Massenaufösung (m/ $\Delta\text{m}$ )	1031	Massenaufösung (m/ $\Delta\text{m}$ )	1026
Image field	25	Image field	25
Feldblende	2	Feldblende	3
Raster	0	Raster	0
Strahlstrom (nA)	20	Strahlstrom (nA)	1-4
Zyklen	10	Zyklen	8
Spot ( $\mu\text{m}$ )	$\sim 40$	Spot ( $\mu\text{m}$ )	$\sim 5$

**Tab. 2.2.** Messbedingungen für Konzentrationsanalysen am SIMS. Links: Bedingungen für Li-, Be- und B-Konzentrationsmessungen mit grober Auflösung (40  $\mu\text{m}$ ). Rechts: Bedingungen für Li- und Ca-Konzentrationsmessungen mit hoher Auflösung (5  $\mu\text{m}$ ).

Weiterhin wurden Li-Isotopenverhältnisse gemessen. Als Standard wurde GSD-1G Glas verwendet (Jochum *et al.*, 2005). Komplikationen sind unter anderem durch die unterschiedliche Beschaffenheit vom Glas des Standards und dem Plagioklasmineral zu erwarten. Die chemische Zusammensetzung des analysierten Materials könnte ebenfalls einen Effekt haben. Außerdem ist unklar, ob die Höhe bzw. Variation des Strahlstroms einen Einfluss auf die Messung hat. Die Isotopenmessungen wurden an Pyroxenen und Plagioklasen vorgenommen, an denen zuvor auch schon die Hauptelementzusammensetzung und die Gehalte an leichten Elementen gemessen wurden. Es wurde wie bei den Konzentrationsmessungen bei einer Beschleunigungsspannung von 4.5 keV gearbeitet. Der Strahlstrom wurde den Zählraten entsprechend variiert und lag zwischen 4 – 50 nA. Zu Anfang wurden weite (ca. 70  $\mu\text{m}$ ) Profile mit hohem Strahlstrom (20 nA bzw. 50 nA) gemessen. Später wurden nur noch Profile bei einem Strahlstrom von 4 nA über 10 – 20  $\mu\text{m}$  Schritte zur Diffusionsmodellierung gemessen. Die Zählraten für  $^7\text{Li}$  variierten zwischen 30000 cps bis 800000 cps. Die Totzeit wurde bei den ersten Messungen auf 38 ns und später nach Modifikation der Elektronik der Maschine auf 18 ns korrigiert. Die Massenaufösung lag bei  $\sim 750\text{ m}/\Delta\text{m}$ , das Energiefenster wurde auf 100 eV gesetzt. Es wurde ohne Offset gearbeitet. Die Anzahl der einzelnen Messzyklen variierte zwischen 200 und 400 in Abhängigkeit von der Li-Konzentration im Mineral. Die

Reproduzierbarkeit der Standardmessungen lag bei  $\sim 0.5\%$  ( $1\sigma$ ). Die interne Präzision der Einzelmessung wird als  $2\sigma$  in den Diagrammen geplottet und liegt bei  $1 - 2\%$ .

Außerdem wurden B-Isotopenverhältnisse in der rhyolitischen Glasmatrix der Nikia-Laven gemessen. Als Standard wurde B6, ein Obsidian benutzt (Tonarini *et al.*, 2003). Um Kontaminationen zu vermeiden, wurden die Proben nach Marschall und Ludwig (2004) vorbereitet und gemessen. Bei einer Beschleunigungsspannung von 10 keV wurde bei einem Strahlstrom von 30 nA und einer Massenauflösung von  $\sim 1200\text{ }m/\Delta m$  gemessen. Das Energiefenster wurde auf 100 eV gesetzt und es wurde ohne Offset gemessen. Es wurden Zählraten von  $\sim 3.3 \times 10^3\text{ s}^{-1}$  für  $^{11}\text{B}$  und  $\sim 1.6 \times 10^4\text{ s}^{-1}$  für  $^{10}\text{B}$  aufgenommen. Die Reproduzierbarkeit der Standardmessungen lag bei  $\sim 0.5\%$  ( $1\sigma$ ). Die interne Präzision der Einzelmessung liegt bei  $0.2\%$ .



### 3. Petrographie

#### 3.1. Gefüge und Mineralbestand der Proben

Die Ablagerungen des Vulkans Nisyros werden grob in Prä-Caldera-, Syn-Caldera- und Post-Caldera-Einheiten untergliedert. Im Gelände wurden mehrere Proben genommen (siehe Kapitel 2.1 und Abb. 1.4). In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Textureigenschaften und die mineralogische Zusammensetzung der untersuchten Proben vorgestellt. Die Gesteine werden nach (Francalanci *et al.*, 1995) gegliedert und sind auch in dieser Arbeit näher beschrieben. Die englischen Namen der Einheiten wurden, um Missverständnisse zu vermeiden, übernommen. Von jeder Einheit wurden repräsentativ ein bis drei Proben geochemisch analysiert. Die Prozentangaben zu den Phänokristall-Gehalten beziehen sich immer auf das Gesamtgestein. (Die Beschreibung wurde entsprechend Pichler und Schmitt-Riegraf (1987) gemacht.)

##### 3.1.1. Lower andesitic lavas (LAL)

Die unterste und älteste Einheit der *Lower Andesitic Lavas* ist die einzige, von der angenommen wird, dass sie teilweise submarin gefördert wurde (Francalanci *et al.*, 1995). Dafür sprechen hyaloklastische Strukturen, die stellenweise an Kissenlava erinnern (Abb. 3.1). Nach (Francalanci *et al.*, 1995) ist diese Einheit aus andestischen Brekzien und Kissenlava aufgebaut, die in gelblichen submarinen Tuffiten zementiert sind. Darüber lagern subaerische andesitische Lavaströme, die wiederum von roten Schlacken überlagert werden. Dabei enthalten die oberen Laven Xenolithe karbonatischer Gesteine. Der Übergang von submarinen zu subaerischen Laven vollzieht sich allmählich.

Die LAL tritt ausschließlich an der oberen Hälfte des Westrandes der Insel zu Tage. Die hyaloklastischen Texturen sowie die gelblichen Tuffite sind nur im Strandbereich zu beobachten. Die Probe NIS01 stammt aus dem oberen Bereich der Einheit, genommen in der Nähe des Paleocastros. Das Gestein ist dunkelgrau, mittelkörnig bis dicht und ungleichkörnig mit Einsprenglingen in einer feinkörnigen bis dichten Grundmasse.

Im Dünnschliff hat NIS01 ein mikrokristallin-intersertales Gefüge mit Mikrolith-Plagioklas-Einsprenglingen (0.1 – 0.5 mm), die richtungslos in einer Matrix aus Klinopyroxen, Plagioklas, Olivin, Titanomagnetit und Glas liegen (Abb. 3.2). Das Gestein ist holo- bis hypokristallin und enthält etwa 55% Phänokristalle. Die 0.3 – 1 mm großen, idio- bis selten hypidiomorphen, leistenförmigen Plagioklas-Phänokristalle machen etwa 40% des Gesamtgesteins aus. Sie sind häufig nach dem Albit- und Periklin Gesetz verzwillingt und zeigen leichten Zonarbau. Im Kern und teilweise zonenförmig im mittleren bis äußeren Bereich des der Plagioklaseinsprenglinge sind kleine Glaseinschlüsse (Abb. 3.2) zu erkennen. Die Ränder sind häufig korrodiert. Weitere Phänokristalle sind Klinopyroxen und Olivin. Der blassgrüne Klinopyroxen (10%) ist mit 1 – 2 mm groß, idio- bis hypidiomorph ausgeprägt und zeigt häufig einfache Verzwillingung und Zonarbau. Im Habitus sind die Kristalle prismatisch. Des öfte-



**Abb. 3.1.** Ablagerungen der LAL am Strand von Mandraki (Hammer als Maßstab).

ren sind große Klinopyroxene mit kleineren Plagioklasen und Olivinen verwachsen und bilden glomerophyrische Strukturen (Abb. 3.2). Teilweise sind größere braune Glaseinschlüsse (bis 0.3 mm) in den Kernen der Klinopyroxene zu erkennen. Die körnigen Olivin-Phänokristalle werden 1 – 3 mm groß und treten zu etwa 5% im Gesamtgestein auf. Sie zeigen häufig eine Maschenstruktur, Resorptionsbuchten und Iddingsitisierung (Abb. 3.2).

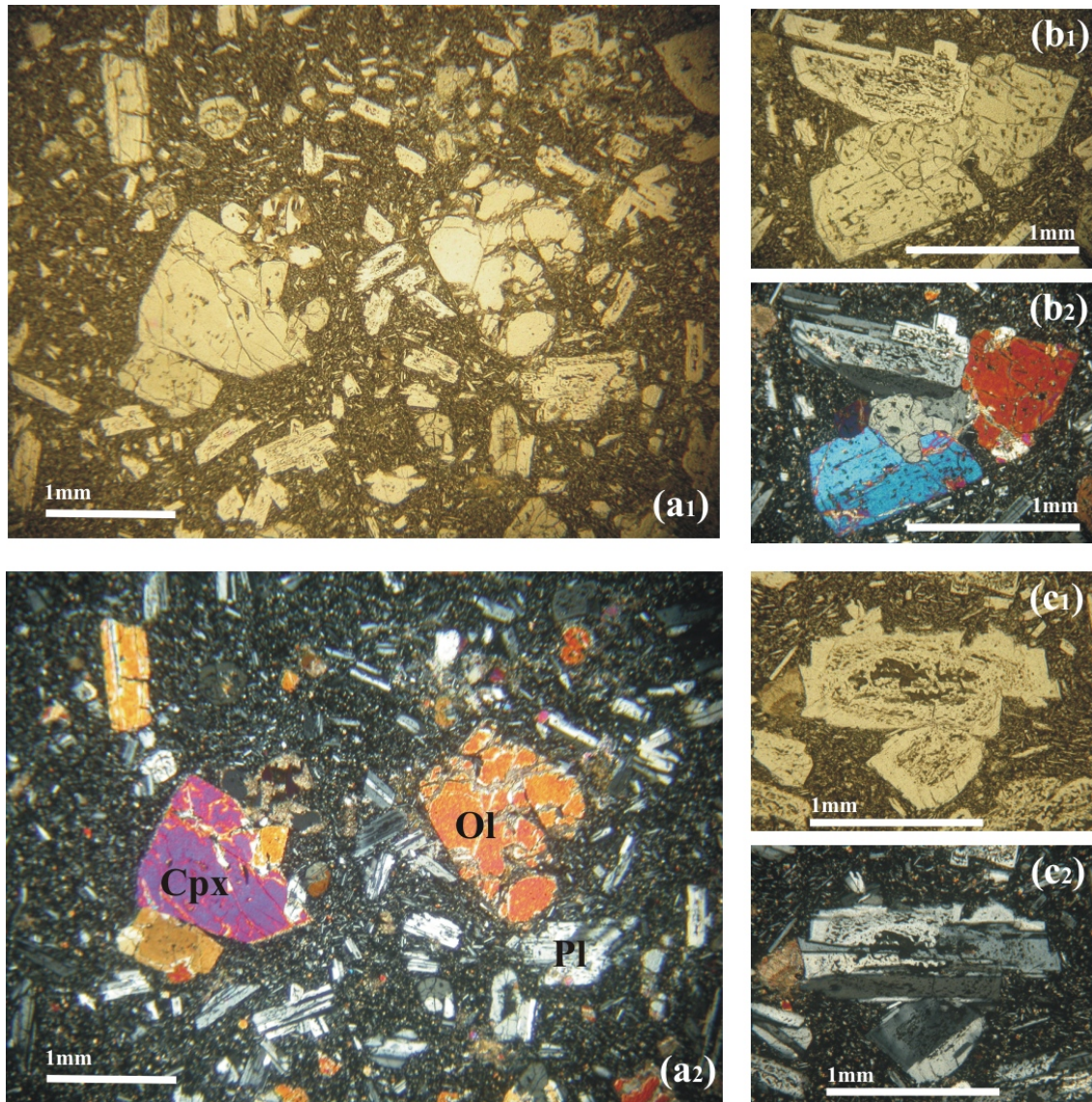
#### **3.1.2. Lower dacitic lavas (LDL)**

Bei den *Lower Dacitic Lavas* handelt es sich um die am schlechtesten und kleinräumigsten aufgeschlossene vulkanische Einheit. Sie tritt am inneren nordöstlichen Calderarand zu Tage.

Die Probe NIS04 ist grünlich grau und stark angewittert. Die Korngröße des porphyrischen Gesteins ist mittel- bis feinkörnig. Das Gestein ist porös bis blasig. Vereinzelt sind weiße Hohlraumfüllungen zu erkennen. Weiterhin sind rote Adern zu beobachten.

Im Dünnschliff hat NIS04 ein mikrokristallin-porphyrisches Gefüge. Die Matrix (60%) besteht aus Glas und Mikrolithen von Plagioklas, Pyroxen und Titanomagnetit (Abb. 3.3). Der Kristallinitätsgrad ist holo- bis hypokristallin. Plagioklas liegt in mindestens 2 Generationen vor, in leistenförmig regellosen Mikroinsprenglingen (0.05 – 0,1 mm) und in 0.5 – 2 mm großen Phänokristallen. Die Phänokristalle (35%) sind idio- bis hypidiomorph ausgeprägt, leistenförmig bis tafelig und polysynthetisch verzwilligt. Es ist ein Zonarbau zu erkennen. Häufig enthält der Kern und eine Zone zwischen Kern und Rand Glaseinschlüsse. Teilweise folgt auf den fast einschlussfreien Kern eine breite Zone mit Siebstruktur, die von einem schmalen einschlussfreien Band abgeschlossen wird. Die Mikrolith-Plagioklase und einige wenige körnige Phänokristalle sind frei von Einschlüssen. Die Klinopyroxen-Einsprenglinge sind ebenfalls in 2 Generationen zu trennen. Die blassgrünen Mikroinsprenglinge werden



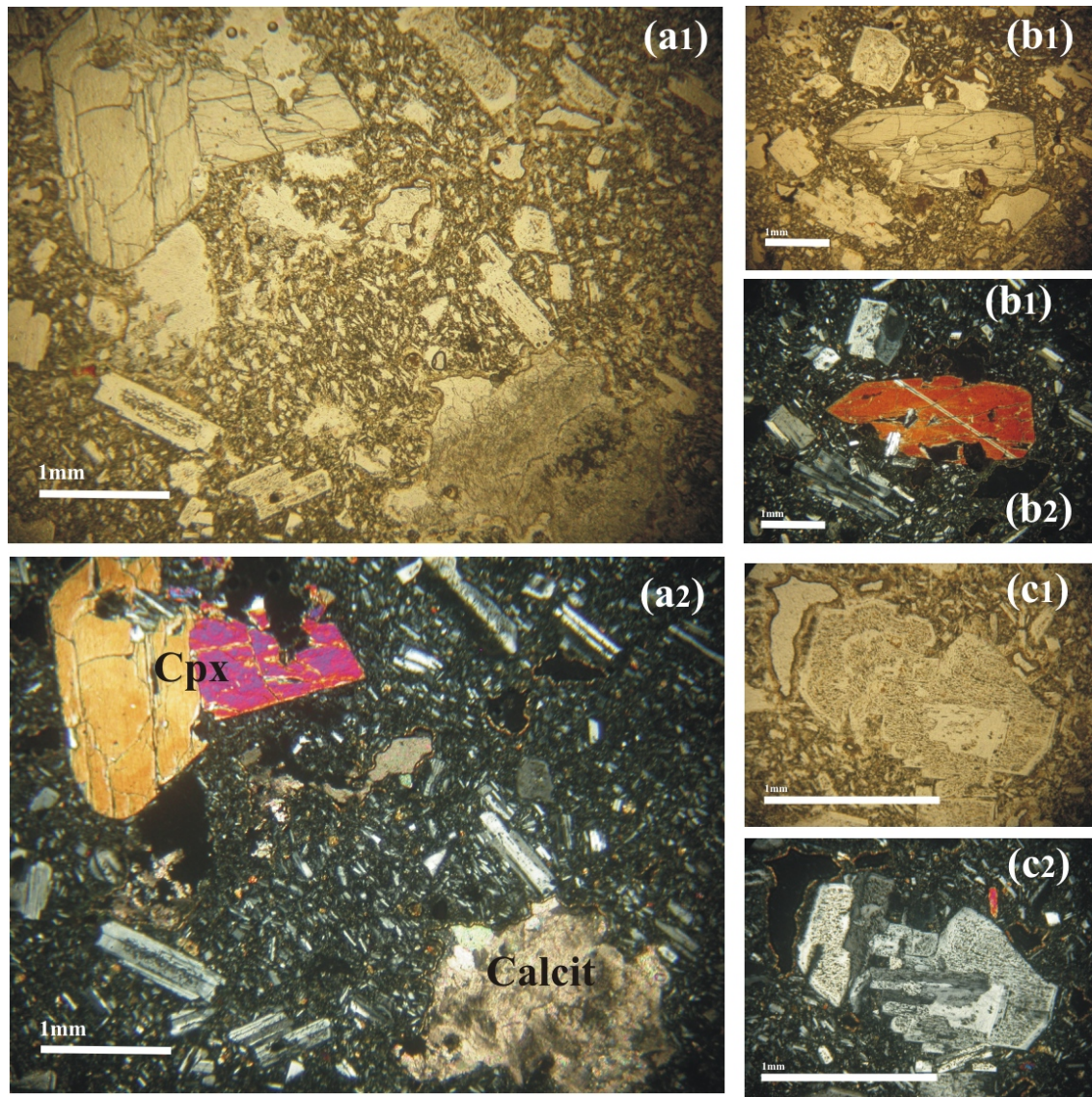


**Abb. 3.2.** Dünnschliff NIS01: (a) Übersicht, (b) glomerophyrische Verwachsung aus Plagioklas und Klinopyroxen, (c) Plagioklas mit Glaseinschlüssen im Kern: (1) im Durchlicht, (2) im polarisiertem Licht.



### 3. Petrographie

nur bis 0.05 mm groß und treten sehr vereinzelt auf, während die hellgrünen Einsprenglinge 0.5 – 1.5 mm groß werden (5%). Ihr Habitus ist stengelig, ihre Form idio- bis hypidiomorph und sie sind meist einfach verzwilligt. Zwischen Klinopyroxen und Plagioklas kommt es oft zu glomerophyrischen Verwachsungen (Abb. 3.3) oder zu einer Umschließung von kleinen Plagioklaskristalle durch Klinopyroxen. Im Dünnschliff auftretende blasigen Hohlräume (0.5 – 4 mm) sind meist mit Calcit (3%) verfüllt (Abb. 3.3).



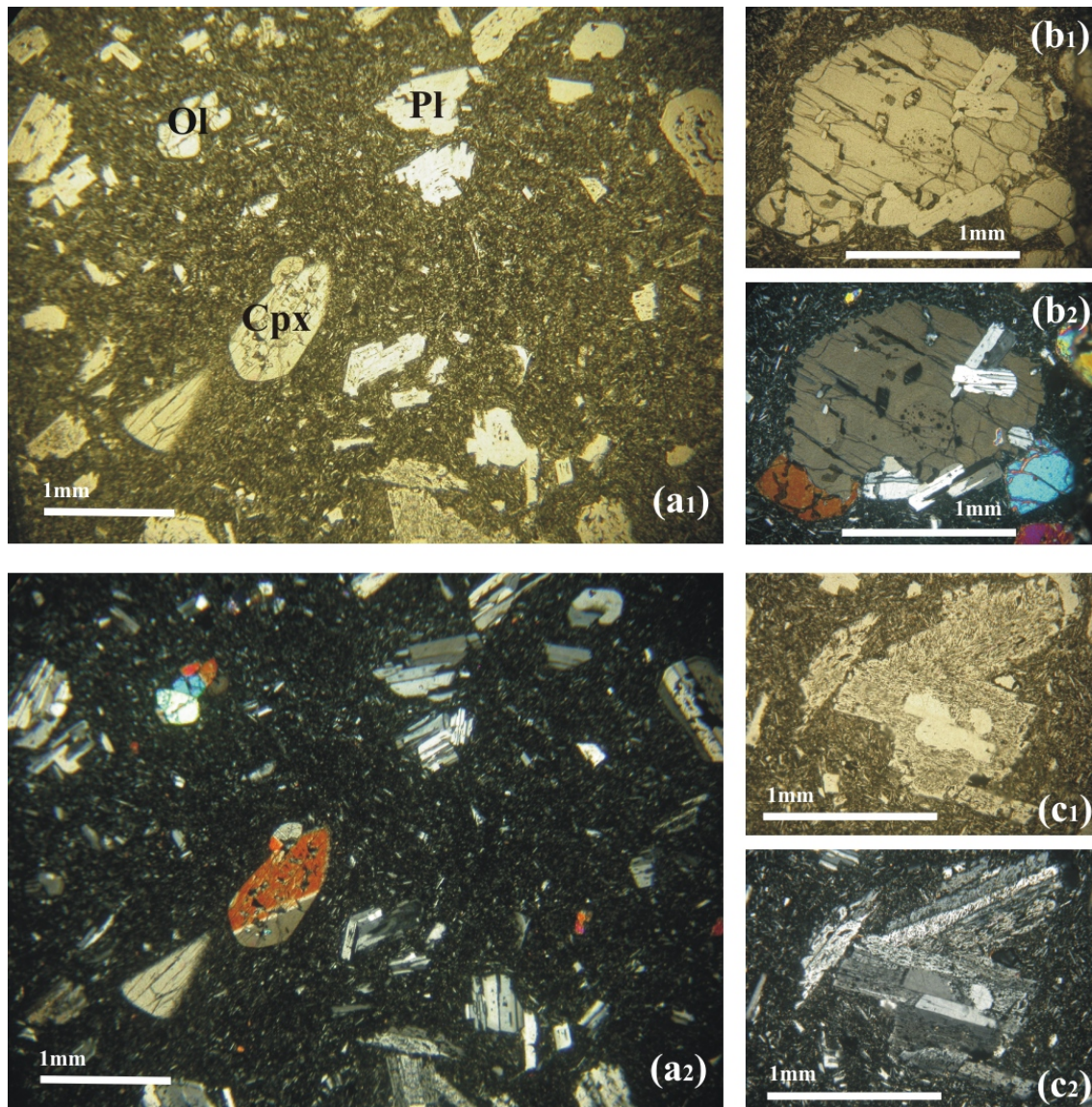
**Abb. 3.3.** Dünnschliff NIS04: (a) Übersicht, (b) Klinopyroxen, (c) Plagioklas mit Siebstruktur in der Zwischenzone: (1) im Durchlicht, (2) im polarisiertem Licht.

### 3.1.3. Middle andesitic lavas (MAL)

Die *Middle Andesitic Lava* besteht aus basaltisch andesitischen Lavaströmen, die mit roten bis grauen andesitischen Schlacken und Surge Ablagerungen wechsellagert. Aufschlüsse dieser Einheit befinden sich vor allem im Nordwesten der Insel sowie entlang des Calderarandes. Die genommene Probe NIS07 stammt aus einem Lavastrom vom Nordwestteil der Insel. Das Gestein ist mittelgrau, mittelkörnig, ungleichkörnig mit Einsprenglingen in einer feinkörnigen bis dichten Matrix.

Das Gefüge von NIS07 ist im Dünnschliff mikrokristallin-intersertal mit Mikrolith-Plagioklas-Leisten (0.1 – 0.05 mm). Diese liegen richtungslos in einer Matrix aus Klinopyroxen, Olivin, Titanomagnetit und Glas (Abb. 3.4). Das Gestein ist holo- bis hypokristallin und enthält etwa 38% Phänokristalle. Einsprenglinge sind leistenförmiger bis tafelige Plagioklase (34%), prismatischer blassgrüne Klinopyroxene (3%) und körnige Olivine (1%). Die Plagioklas-Phänokristen sind idio- bis hypidiomorph, verzwillingt nach dem Albit- und Periklin-Gesetz und werden 0.5 – 2 mm groß. Es gibt Kristalle, die fast völlig frei von Einschlüssen sind, meist ist jedoch der Kern oder der Bereich zwischen Kern und Rand von Glaseinschlüssen durchsetzt. In seltenen Fällen enthalten der Kern und eine äußere Schale Einschlüsse. Die Klinopyroxen-Phänokristen sind 0.3 – 1.3 mm groß, meist idiomorph, enthalten teilweise Glaseinschlüsse und sind einfach verzwillingt. Verwachsungen mit Plagioklas und Olivin sind zu beobachten. Die Olivine sind 0.3 – 1.5 mm groß und idio- bis hypidiomorph mit Resorptionsbuchten.





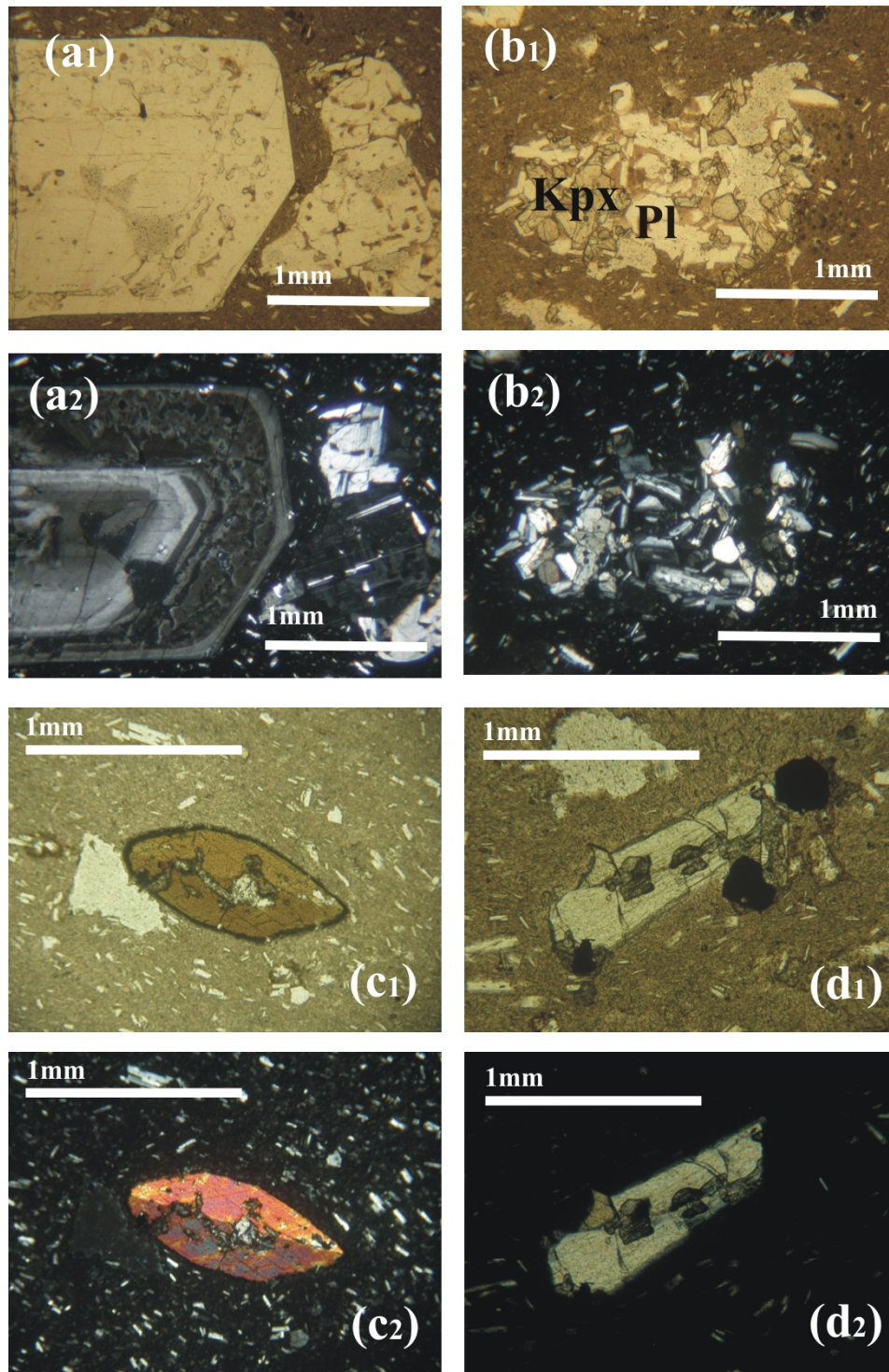
**Abb. 3.4.** Dünnschliff NIS07: (a) Übersicht, (b) Klinopyroxen mit Plagioklas-Einschlüssen, (c) Plagioklas mit Siebstruktur in der Zwischenzone Rand-Kern: (1) im Durchlicht, (2) im polarisiertem Licht.

#### 3.1.4. Middle rhyolitic lavas (MRL)

In den *Middle Rhyolitic Lavas* werden Laven von *dome collapse breccias* unterlagert, in deren unterem Bereich vor allem autochthon brekzierte Ströme anstehen, die im südlichen Teil der Insel, westlich von Avlaki austreten. Die Laven werden auch als Argos-Laven bezeichnet. Die Probe NIS11 stammt vom südlichen Kraterrand.

Die Grundmasse von Probe NIS11 ist im Dünnschliff sehr dicht bis glasig. Sie besteht fast nur aus kleinen Plagioklas- und Pyroxen-Nadeln, Magnetit und Glas (Abb. 3.5). In dieser Matrix schwimmen größere meist in eine Richtung ausgerichtete Plagioklas-Mikrolithe. Die großen Phänokristalle (15%), bestehend aus Plagioklas (10%), Orthopyroxen (3%), Hornblende (<1%) sowie vereinzelt Klinopyroxen (<1%) und Magnetit (<1%), werden von dieser Grundmasse umflossen. Der Kristallinitätsgrad ist hypokristallin bis hemikristallin. Die 0.4 – 3 mm großen Plagioklase sind idio- bis hypidiomorph. Sie sind polysynthetisch verzwilligt und zeigen einen starken Zonarbau. Häufig enthalten sie größere braune Glaseinschlüsse. Die hellgrünen Orthopyroxene sind prismatisch bis rundlich und 0.05 – 0.7 mm groß. Des öfteren sind 0.5 mm große körnige Magnetite mit Orthopyroxen verwachsen (Abb. 3.5). Die sehr seltenen Klinopyroxene sind grün, abgerundet bis länglich und 0.3 – 2 mm groß. Die kleinen (0.3 – 0.6 mm) häufig rundlichen Hornblenden sind dunkelbraun, deutlich pleochroitisch, umgeben von einem dunklen Rand aus Magnetit und enthalten oft Schmelz- oder Plagioklaseinschlüsse (Abb. 3.5). Weiterhin lassen sich vereinzelt Aggregate (0.5 – 1 mm) beobachten, die aus kleinen länglichen Körnern von Orthopyroxen, Plagioklas und einzelnen Magnetitkristallen zusammengesetzt sind (Abb. 3.5). Glomerophyrische Verwachsungen (0.5 – 1 mm) aus Plagioklas, Pyroxen und Hornblende sind häufig.





**Abb. 3.5.** Dünnschliff NIS11: (a) Plagioklas deutlich zoniert, (b) körniges Aggregat aus Plagioklas, Klinopyroxen und Magnetit (c) Hornblende mit Magnetitrand, (d) Orthopyroxen verwachsen mit Magnetit: (1) im Durchlicht, (2) im polarisiertem Licht.



### 3.1.5. Upper andesitic lavas (UAL)

Der untere Teil der *Upper Andesitic Lava* besteht aus basaltisch andesitischen und andesitischen Lavaströmen, die Einschaltungen von roter und schwarzer Schlacke mit ähnlicher Zusammensetzung enthalten (Abb. 3.6). Der obere Teil wird von Surge- und Schlammstromablagerungen gebildet, die Lapillituff-, graue Schlacke- und Obsidianfragmente beinhalten. Die Gesteine sind vor allem im Nordostteil der Insel und im Süden aufgeschlossen.



**Abb. 3.6.** Bunte Schlacke nahe Avlaki (Hammer als Maßstab). Der oberste Teil wird von einem Lavastrom mit roter Bodenschlacke abgeschlossen (NIS12).

Von dieser Einheit wurden 3 Proben geochemisch analysiert, die sich im Anteil und Größe der Phänokristalle stark unterscheiden. NIS12 stammt aus dem unteren Teil der Einheit und ist an einer Seite rot oxidiert. Sie wurde westlich von Avlaki gesammelt. Dieser Teil der Einheit wird auch als Kyra bezeichnet. Das Gestein ist mittel- bis feinkörnig, ungleichkörnig mit

Phänokristallen in einer feinkörnigen Matrix. Die Phänokristalle sind eingeregelt und bilden ein Fließgefüge.

NIS14 stammt aus dem Norden der Insel entlang der Strasse von Emborios nach Pali. Das Gestein ist grau, feinkörnig bis dicht. Die kleineren Einsprenglinge sind meist eingeregelt.

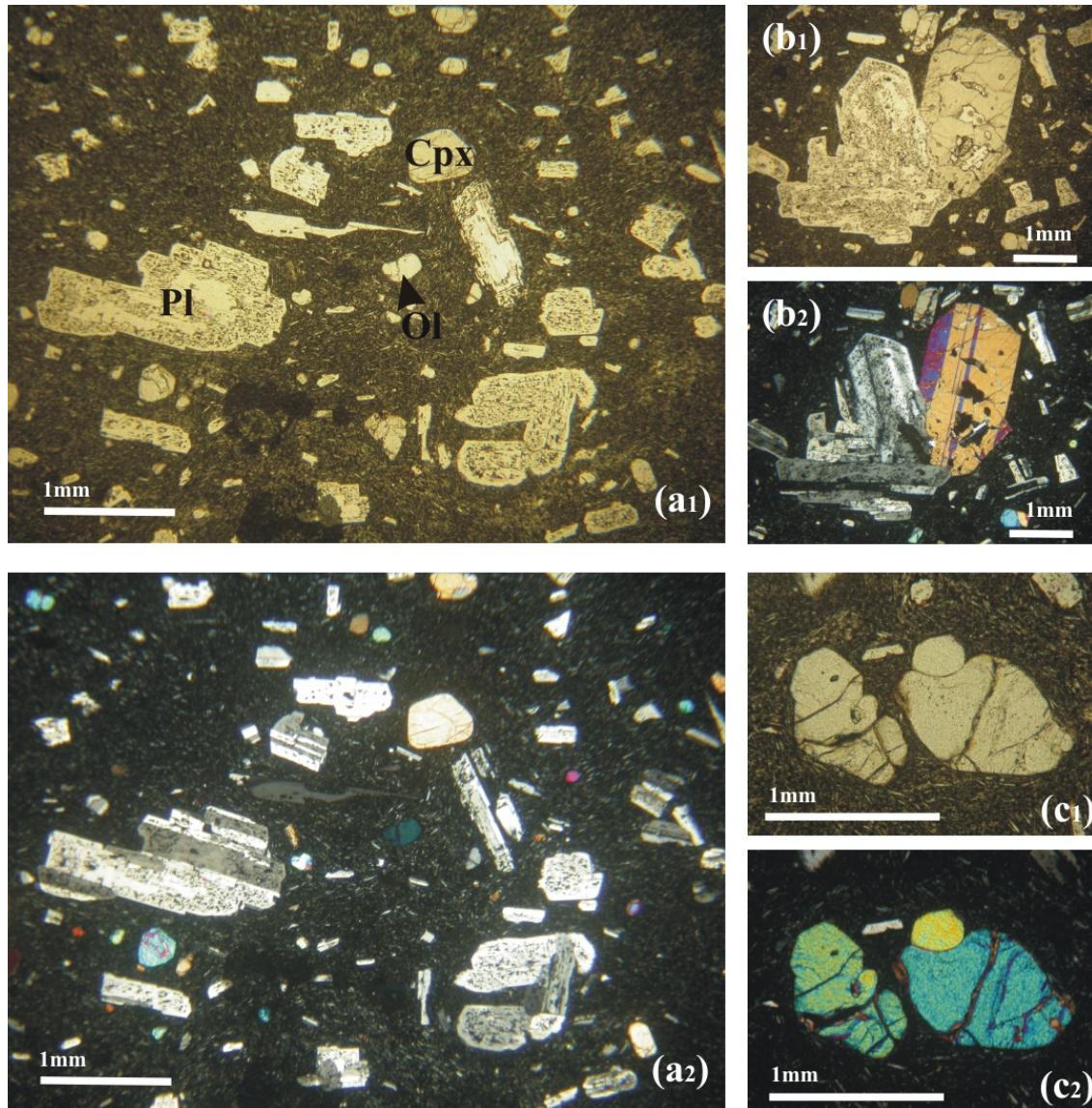
NIS15 stammt vom Südöstlichen Calderarand. Das Gestein ist grau, mittelkörnig bis dicht und ungleichkörnig.

Das Gefüge von NIS12 ist im Dünnschliff mikrokristallin-intersertal mit Mikro einsprenglingen aus Plagioklas-Leisten (0.05 – 0.1 mm), die richtungslos in einer Matrix aus Klinopyroxen, Olivin, Titanomagnetit und Glas liegen (Abb. 3.7). Das Gestein ist holo- bis hypokristallin und enthält etwa 30% Phänokristalle. Zu den Phänokristallen zählen Plagioklas (0.4 – 1.5 mm), Klinopyroxen (0.2 – 0.5 mm) und Olivin (0.1 – 0.3 mm). Die Plagioklase (22–27%) sind polysynthetisch verzwillingt und oft hypidiomorph, leistenförmig oder hypidiomorph, stark mit anderen Plagioklasen verwachsen. Meist ist der Kern und eine Zone zwischen Kern und Rand von Glaseinschlüssen durchzogen oder es folgt auf den fast einschlussfreien Kern eine breite Siebstruktur, die von einem schmalen intakten außen Rand abgeschlossen wird. Die kleineren Kristalle sind meist einschlussfrei oder nur am Rand korrodiert. Die Klinopyroxene (3%) sind blassgrün, hypidiomorph, achteckig bis körnig und sind stellenweise mit Plagioklas verwachsen (Abb. 3.7). Die Olivine (1%) sind häufig rundlich (Abb. 3.7).

Die Grundmasse (95%) von NIS14 besteht aus semi-eingeregelten Mikrolith-Plagioklasnadeln, die ein leichtes fluidales Gefüge bilden (Abb. 3.8). Die Zwickel zwischen den Plagioklasnadeln werden von einzelnen Pyroxenkristallen, Magnetit und Glas ausgefüllt. Das Gestein ist holo- bis hypokristallin. Der Anteil an größeren Einsprenglingen ist gering (3%) und besteht vorwiegend (2%) aus tafeligem bis leistenförmigem Plagioklas (0.2 – 0.5 mm), prismatischem oder kantengerundetem Klinopyroxen (0.2 – 0.3 mm) und eckigem Olivin (0.2 – 0.3 mm). Die Plagioklas-Phänokristalle sind meist nach dem Albit- und Periklin-Gesetz verzwillingt und zeigen weitstehende Lamellen. Sie sind entweder fast frei von Einschlüssen oder haben eine Siebstruktur (Abb. 3.8) zwischen einem relativ großem Kern und einem sehr schmalen Rand. Die Klinopyroxene sind blassgrün und häufig mit Plagioklas oder anderen Klinopyroxenen aggregatförmig verwachsen. Die Olivine zeigen einen gelblichen Reaktionssaum (Abb. 3.8). Entlang von Rissen kann man eine Umwandlung zu Hämatit erkennen.

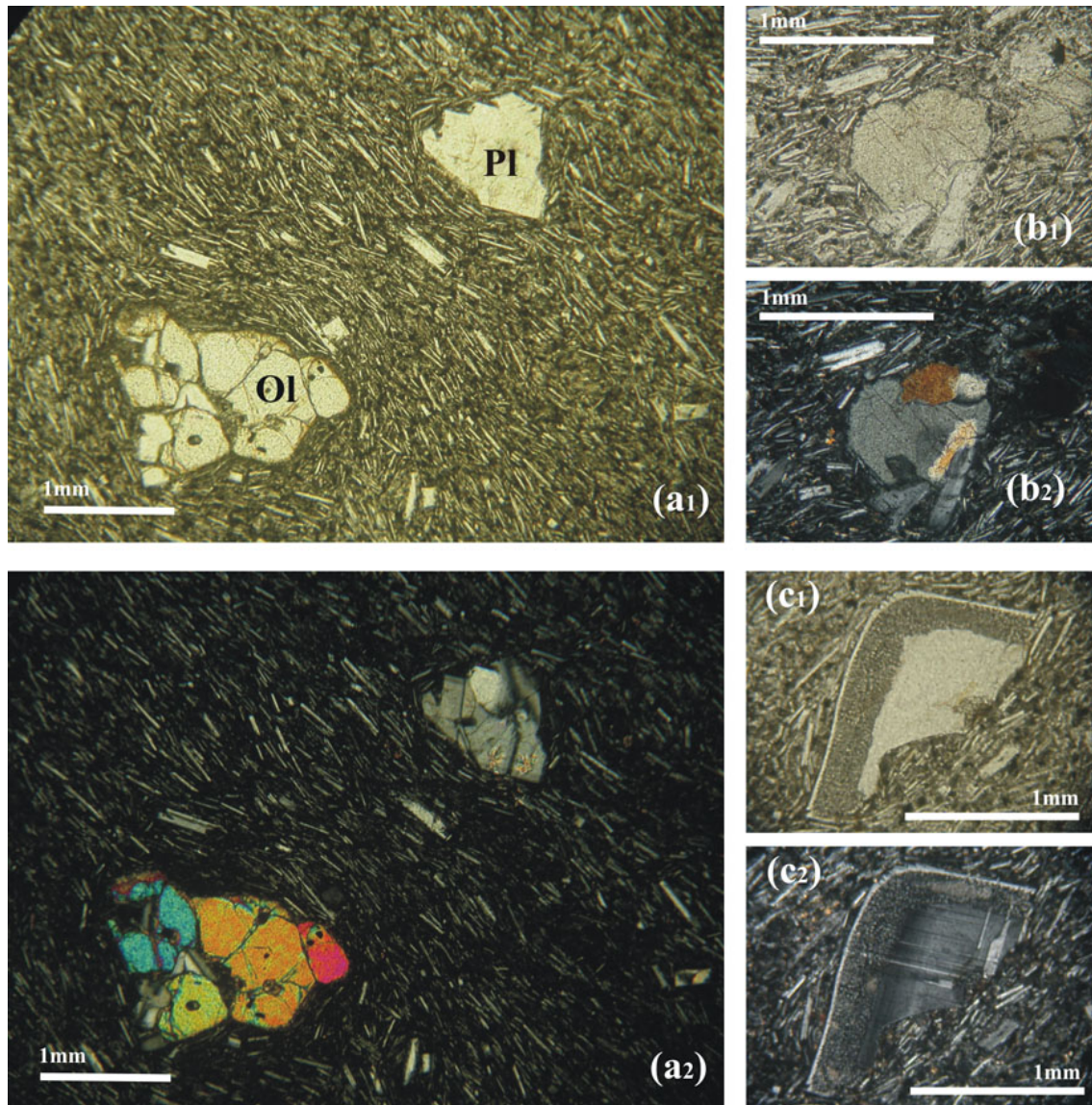
Die Probe NIS15 (Abb. 3.9) ist im Dünnschliff mikrokristallin-intersertal mit Mikro einsprenglingen aus Plagioklasleisten (0.05 – 0.1 mm). Diese liegen richtungslos in einer Matrix aus Klinopyroxen, Olivin, Titanomagnetit und Glas. Das Gestein ist hypokristallin und enthält etwa 25–30% Phänokristalle. Die Phänokristalle bestehen aus Plagioklas (0.4 – 1 mm), Klinopyroxen (0.2 – 0.7 mm) und Olivin (0.1 – 0.4 mm). Die Plagioklase (25%) sind idiohypidiomorph, leistenförmig und oft miteinander verwachsen. Sie bilden Verzwillingung nach dem Albit- und Periklin-Gesetz aus. Die Kerne sind meist von Glaseinschlüssen durchsetzt. Die Kerne der blassgrünen, prismatisch, hypidiomorphen Klinopyroxene (3%) enthalten ebenfalls Glaseinschlüsse und sind oft an den Rändern resorbiert oder abgerundet. Häufig sind glomerophyrische Verwachsungen zwischen etwa gleich großen Klinopyroxen- und Plagioklas-Phänokristen zu finden. Die Olivine (1%) zeigen leichte Resorptionsbuchten an den Rändern.





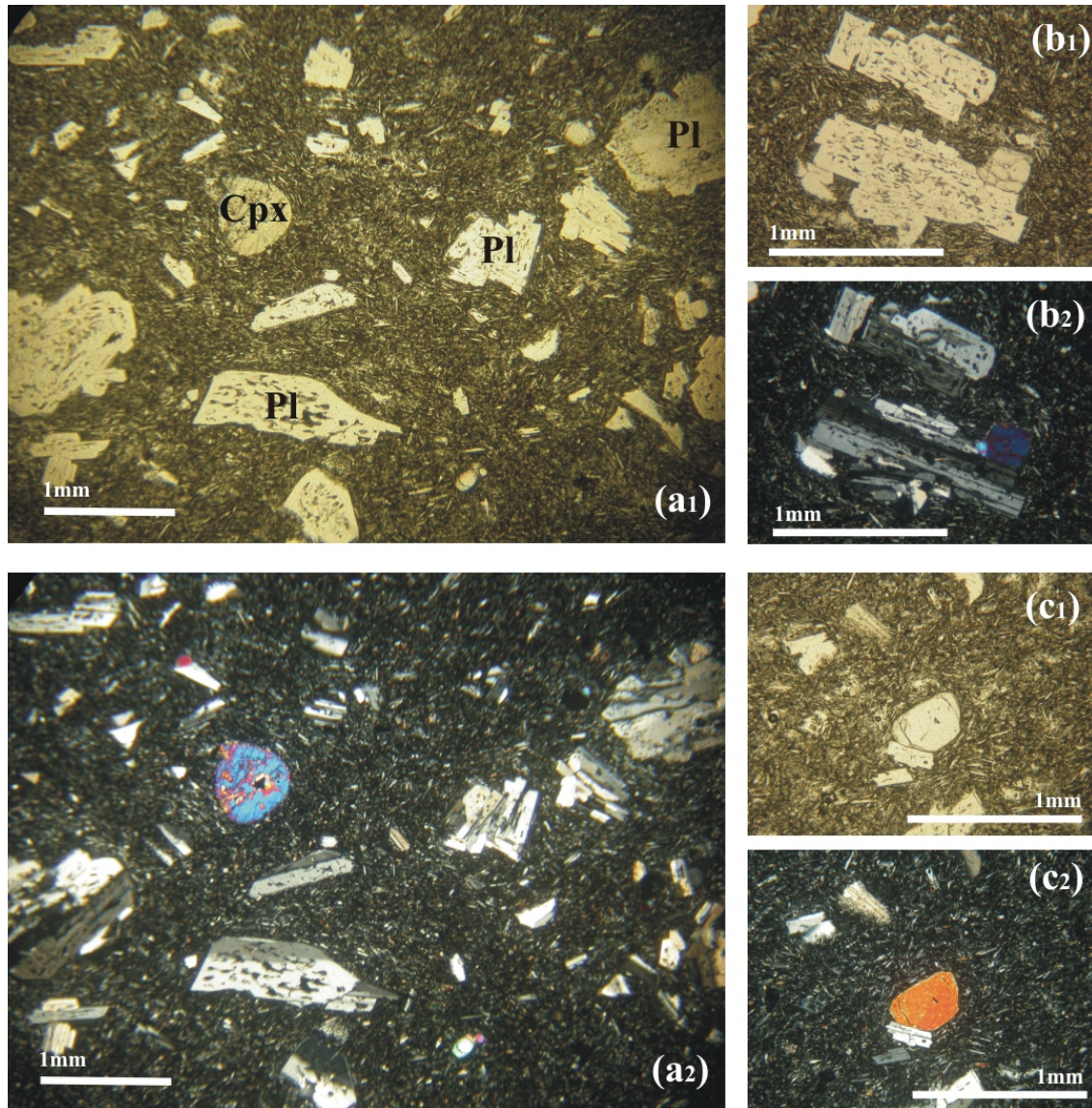
**Abb. 3.7.** Dünnschliff NIS12: (a) Übersicht, (b) Verwachsung aus Plagioklas und Klinopyroxen, (c) rundlicher Olivin: (1) im Durchlicht, (2) im polarisiertem Licht.





**Abb. 3.8.** Dünnschliff NIS14: (a) Übersicht, (b) Klinopyroxen, (c) Plagioklas mit feiner Siebstruktur: (1) im Durchlicht, (2) im polarisiertem Licht.





**Abb. 3.9.** Dünnschliff NIS15: (a) Übersicht, (b) Plagioklas mit Glaseinschlüssen (c) Olivin: (1) im Durchlicht, (2) im polarisiertem Licht.

#### 3.1.6. Upper dacitic lavas (UDL)

Die *Upper Dacitic Lavas* werden aus Lavadomen und Lavaströmen aufgebaut, die andesitische mafische Gesteinseinschlüsse enthalten. Diese gehen in monomikte vulkanische Brekzien über, die während des Dom-Kollapses geformt wurden. Aufschlüsse befinden sich im Nordteil der Insel. Die Laven werden auch nach dem nahegelegenen Ort Laven von Emborio genannt.

Die Proben NIS18 und NIS19 wurden entlang der Straße nördlich von Emborios gesammelt. Sie ähneln sich stark in Gefüge und Gehalt sowie Art der Phänokristalle. Beide Gesteine sind grau, grob- bis mittelkörnig, ungleichkörnig mit Einsprenglingen in einer feinkörnigen Matrix.

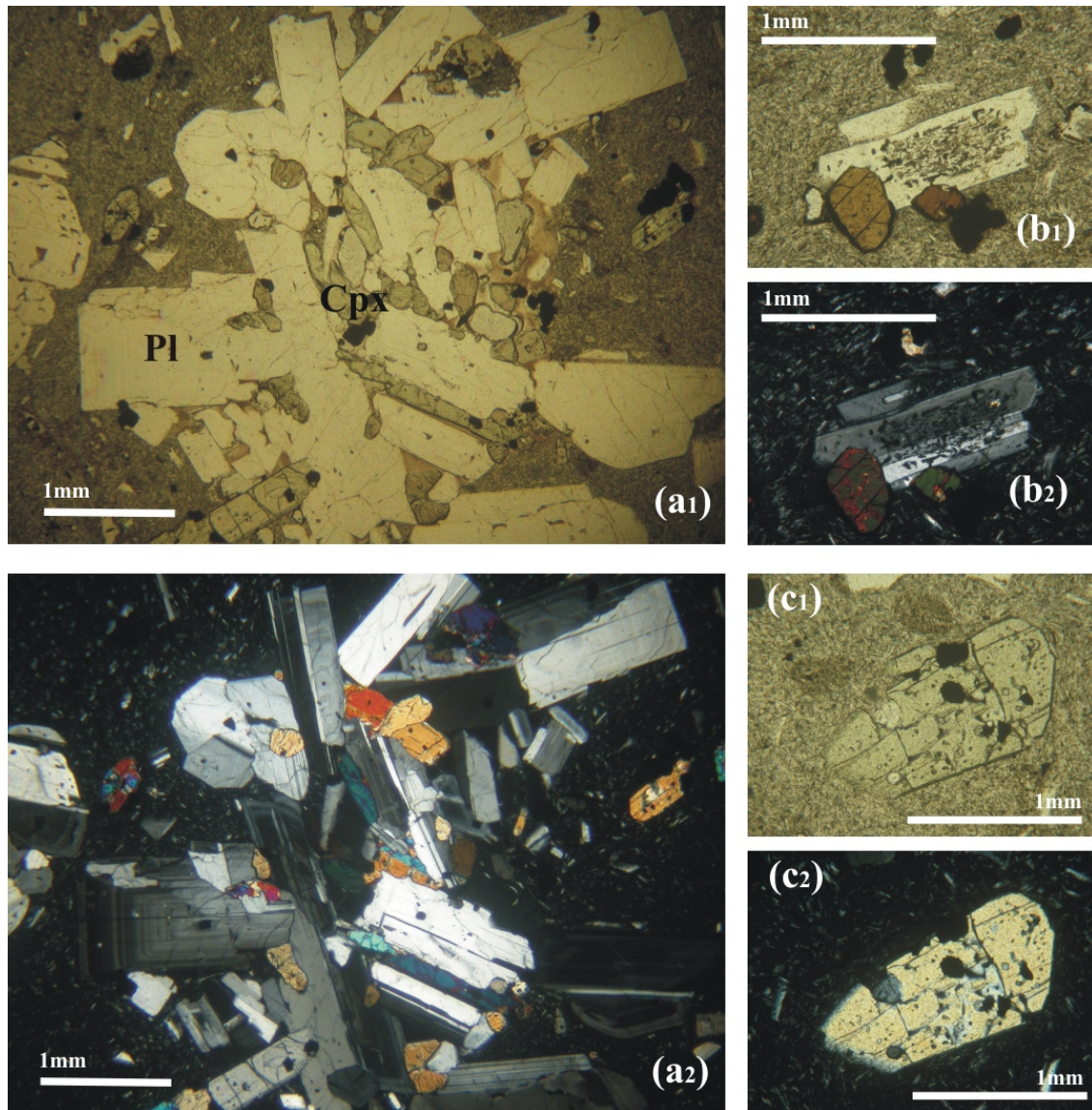
Da sich die Proben NIS18 und NIS19 auch im Dünnschliff sehr ähneln, werden sie zusammen beschrieben. Das Gefüge der Proben ist mikrokristallin-porphyrisch, mit Einsprenglingen aus Plagioklas (0.5 – 4 mm), Klinopyroxen (1 – 4 mm), Orthopyroxen (0.3 – 0.6 mm), Magnetit (0.2 – 0.7 mm) und zu einem sehr geringen Anteil Hornblende (0.1 – 0.3 mm). Die Grundmasse (75%) besteht aus Plagioklasleisten, Klinopyroxen, Magnetit und Glas. Das Gestein ist hypokristallin bis hemikristallin. Häufig sind bis 5 mm große glomerophyrische Strukturen aus verwachsenen Plagioklasen, Klinopyroxenen und Magnetiten (Abb. 3.10) vorhanden. Die Plagioklase (20%) zeigen einen deutlichen Zonarbau sowie polysynthetische Verzwillingung und sind idio- bis hypidiomorph, häufig leistenförmig und miteinander verwachsen. In den Kernen sind nur selten Glaseinschlüsse enthalten, aber die Zwickel zwischen den verwachsenen Plagioklasen bestehen aus Glas. Die Orthopyroxene (2%) sind langgezogen und stengelig, farblos bis hellgrün und enthalten Magnetit- und manchmal Glas- oder Plagioklaseinschlüsse. Der Klinopyroxen (2%) liegt meist verwachsen mit Plagioklas oder mit Klinopyroxenen und Magnetit vor. Er ist hellgrün, prismatisch und oft von einem sehr schmalen, grünlichen, schuppigen Reaktionssaum umgeben. Die Hornblenden sind braun, körnig, zeigen einen sehr deutlichen Pleochorismus und sind von einem Magnetitsaum umgeben (Abb. 3.10). Die Magnetite (1%) sind meist unregelmäßig begrenzte Körner und liegen verwachsen mit Pyroxen und Plagioklas oder in der Matrix vor. Weiterhin sind Aggregate aus Plagioklasleisten und Klinopyroxenkörnern zu beobachten.

#### 3.1.7. Lower pumice (LP)

Die weiße rhyolitische Bimseinheit des *Lower Pumice* besteht aus Fall-Ablagerungen, die Blöcke, Lapilli und einen geringen Anteil andesitischer Bruchstücke aufweisen. Ferner sind hydrothermal alterierte Laven- und karbonatische Bruchstücke enthalten. Die Bimse treten vor allem im Nordwesten und Süden der Insel zu Tage, treten aber auch im Norden unterhalb des oberen Bimses auf. Diese Ablagerungen stehen evtl. in Zusammenhang mit einem früheren Caldera-Kollaps.

Die Probe NIS21 stammt aus dem südlichen Teil der Insel nahe Avlaki. Probe NIS22 wurde im nordöstlichen Teil der Insel gesammelt. Die Proben sind sich sehr ähnlich. Die Bimse sind gelblich gräulich weiß, aufgeschäumt mit Glasfasern und enthalten etwa 5-10% Einsprenglinge. Als Einsprenglinge sind 0,5 – 5 mm große Plagioklase und stengelige, schwarze 0,5 – 3 mm lange Pyroxene zu erkennen.

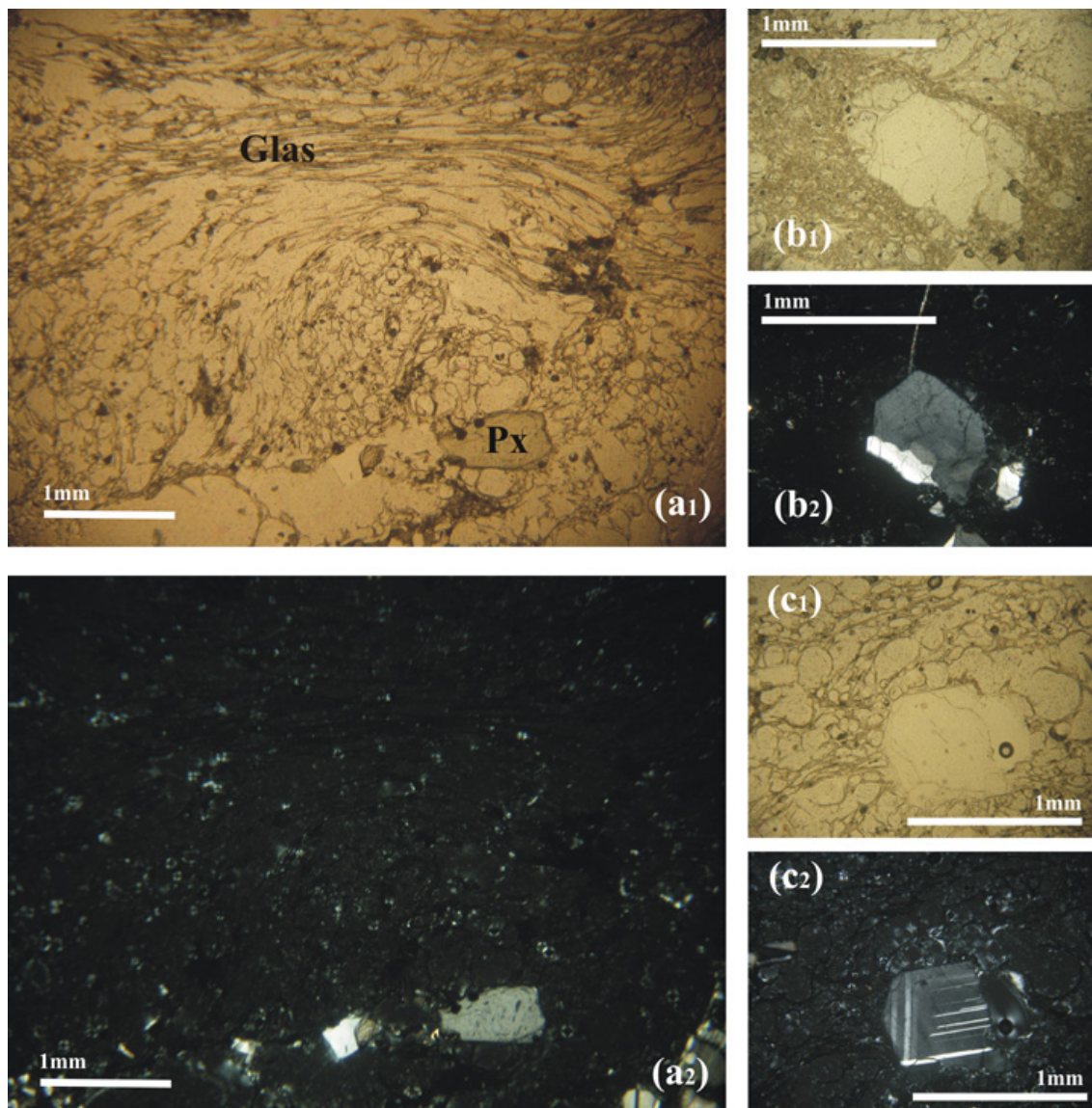




**Abb. 3.10.** Dünnschliff NIS19: (a) glomerophyrische Verwachsung aus Plagioklas, Klinopyroxen und Magnetit, (b) Plagioklas mit Glaseinschlüssen - verwachsen mit Hornblende, die zur Matrix hin einen Saum aus Magnetit hat, (c) Orthopyroxen verwachsen mit Magnetit - mit Glaseinschlüssen im Kern: (1) im Durchlicht, (2) im polarisiertem Licht.

### 3. Petrographie

Im Dünnschliff ist bei den Bimsen ein hyalin-schaumiges bis hyalin-porphyrisches Gefüge zu erkennen, mit Bruchstücken aus Pyroxen, Plagioklas und Magnetit (Abb. 3.11). Die Pyroxene sind leicht pleochroitisch, hellgrünlich bis gelblich und prismatisch. Die Plagioklase sind leistenförmig bis körnig, einfach verzwillingt und zeigen häufig einen Zonarbau. Die Magnetite zeigen sechsstellige Umriss bis unregelmäßig begrenzte Körner. Durch die schwierige Dünnschliff-Präparation sind die Phänokristalle oft nur in Bruchstücken enthalten, anhand der Umrissse kann man ihre ursprüngliche Größe erahnen.



**Abb. 3.11.** Dünnschliff NIS21: (a) Übersicht - hyalin-schaumiges Gefüge, (b) Plagioklas, (c) Plagioklas: (1) im Durchlicht, (2) im polarisiertem Licht.



### 3.1.8. Nikia rhyolite (Nikia)

Fast der gesamte südöstliche Teil von Nisyros ist mit Laven und Domen rhyolitischer Zusammensetzung bedeckt. Eventuell bedecken die Nikia Laven auch einen Teil der frühen Caldera.

Die Proben NIS24, NIS27 und NIS28 stammen alle vom Südosthang der Insel. Die Proben unterscheiden sich durch unterschiedliche Anteile bzw. Verteilung an hellen und dunklen Komponenten. Die Probe ist grobkörnig bis glasig, ungleichkörnig mit großen Phänokristallen in einer glasigen Grundmasse. Weiterhin sind vereinzelt rosa 1 – 5 cm lange Schlieren und Punkte in den Gesteinen zu erkennen.

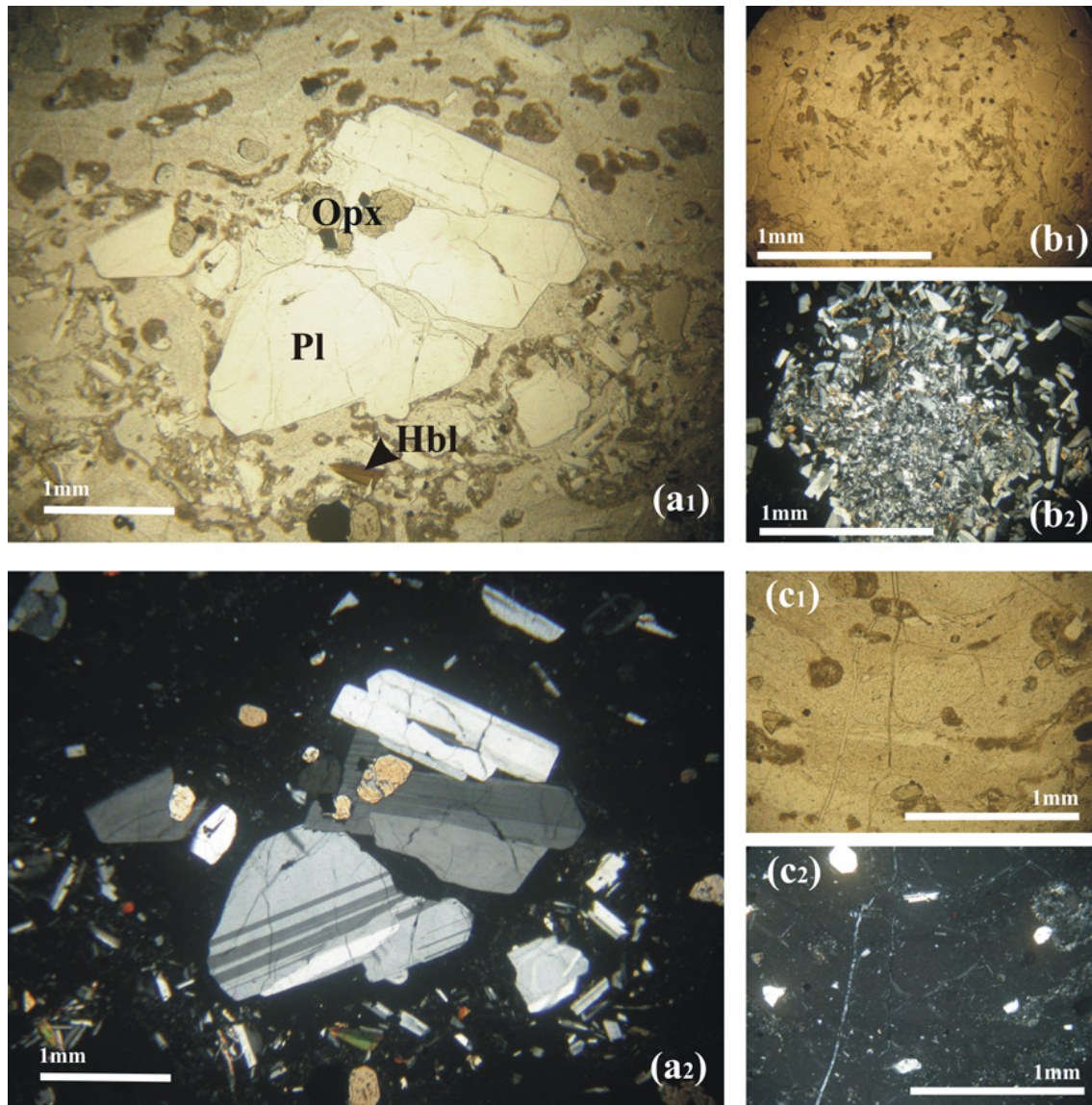
Die Proben NIS24, NIS27 und NIS28 ähneln sich im Dünnschliff sehr stark und werden zusammen beschrieben. Probe NIS24 unterscheidet sich von den anderen beiden Proben durch eine schwarz-weiße Bänderung im Schliff. In den hellen Bändern ist mehr Plagioklas in der Grundmasse enthalten als in den dunkleren Partien, die aus Glas bestehen. Alle drei Proben haben ein vitrophyrisches Gefüge (Abb. 3.12) mit großen Einsprenglingen (25%) aus Plagioklas (0.5 – 4 mm), Orthopyroxen (0.4 – 2 mm), Magnetit (0.3 – 1 mm) sowie in geringen Maßen Hornblende (0.1 – 0.6 mm) und Klinopyroxen (0.1 – 0.4 mm). Diese schwimmen in einer Glasmatrix, in der noch kleinere Nadeln von Plagioklas zu erkennen sind. Teilweise schließen sich diese Plagioklasnadeln zu Bändern zusammen und lassen den Eindruck eines Fließgefüges (Abb. 3.12) entstehen (vor allem in Probe NIS24 - helle Partien). Die Plagioklas Phänokristalle (22%) sind hypidiomorph, leistenförmig bis tafelig, zeigen einen deutlichen Zonarbau und sind nach dem Albit- und Periklin-Gesetz verzwillingt. Teilweise enthalten sie Einschlüsse aus Glas oder Pyroxen im Kern. Die Orthopyroxene (2%) sind hellgrün bis bräunlich, idi- bis hypidiomorph, prismatisch bis stengelig und enthalten häufig Magnetitkristalle (1-2%) bzw. sind mit solchen verwachsen. Die Magnetite sind im Schliff vier- bis sechseckig und liegen in der Grundmasse vor oder sind verwachsen mit Plagioklas oder Orthopyroxen. Oft tritt die Hornblende in Aggregaten mit Klinopyroxen, Plagioklasleisten, Glas und Magnetit auf, ist aber auch in der Grundmasse enthalten. Die Hornblenden sind braun, prismatisch und zeigt einen deutlichen Pleochroismus nach hellbraun. Die hellbraunen, prismatischen Klinopyroxene liegen nur in Aggregaten (Abb. 3.12) zusammen mit Magnetit, Glas sowie Leisten aus Plagioklas und Hornblende vor. Bei den Aggregaten 0.5 – 3 mm handelt es sich wahrscheinlich um Gesteinseinschlüsse.

### 3.1.9. Upper pumice (UP)

Die obere Bimseinheit des *Upper Pumice* besteht aus Fall-, Surge- und Flowablagerungen (Abb. 3.13). Es wird angenommen, dass sich die heutige Form der Caldera gleichzeitig mit Ausbruch des *Upper Pumice* bildete.

Die Bimse NIS30 und NIS31 sind grau bis gelblich weiß mit Glasfasern und enthalten 10-15% Kristalle. Davon sind ca. 90% Feldspäte von 1 – 3 mm Größe und zu 10% schwarze und braunschwarze Pyroxene mit einer Größe von 1 – 3 mm, meist stenglig, prismatisch.

Im Dünnschliff ist ein hyalin-schaumiges bis hyalin-porphyrisches Gefüge zu erkennen (Abb. 3.14). Im Zuge der Präparation sind die Phänokristalle fast vollständig herausgebrochen. Es sind Bruchstücke von Plagioklas, Pyroxen und Magnetit zu erkennen. Die Plagioklase zeigen leichten Zonarbau und sind meist leistenförmig bis tafelig (Abb. 3.14). In ein-



**Abb. 3.12.** Dünnschliff NIS24: (a) Übersicht, (b) Aggregat aus Plagioklasleisten, Hornblende, Magnetit und Glas, (c) kleine Plagioklasnadeln bilden ein Fließgefüge in der Glasmatrix: (1) im Durchlicht, (2) im polarisiertem Licht.



**Abb. 3.13.** Obere Bimseinheit (NIS30) (Hammer als Maßstab).

zelenen Fällen sind Plagioklase mit Siebstruktur in der Kern-Rand-Zwischenzone zu erkennen (Abb. 3.14). Die Pyroxene lassen sich in grüne Klinto- und braune Orthopyroxene untergliedern. Meist enthalten sie einen hohen Anteil an Titanomagnetit. Die Titanomagnetite liegen in sechs-, vierseitiger und körniger Form vor.

### 3.1.10. Post-caldera dacitic-rhyolitic domes (PCD)

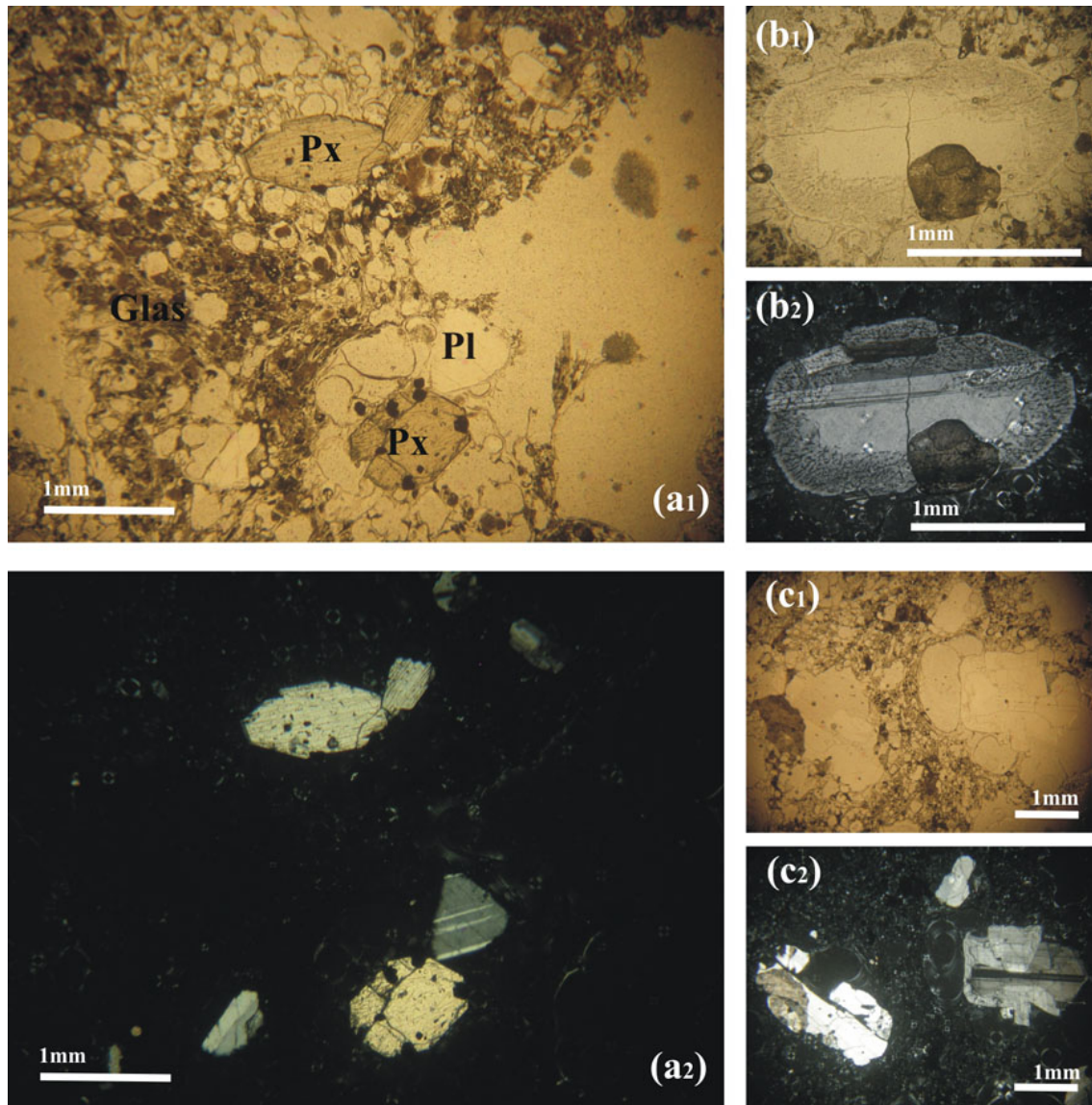
Sechs größere und zwei kleinere Dome sowie einige perlitische Lavaströme stehen im Westen an und bedecken etwa die Hälfte des Calderabodens und bilden somit die Westflanke des Calderarandes. Sie sind die jüngsten vulkanischen Einheiten auf Nisyros. Die Gesteine enthalten oft andesitische Gesteinseinschlüsse (Abb. 3.15). Die Dome werden in Karaviotis, Trapezina, Diavatis, Nifios und Boriatico unterteilt.

Die Proben NIS34 und NIS35 stammen vom jüngsten Dom Boriatico am Nordrand der Caldera. Die Gesteine sind schwarz und enthalten viele kleine (1 cm) rundliche rosa Gesteinseinschlüsse (13 cm lang). In Probe NIS35 ist eine braunrosa Gesteinseinschluss, die von einem helleren Reaktionssaum umgeben ist, eingeschlossen. Das Gefüge hat eine absolute Korngröße von mittelkörnig bis dicht. Die relative Korngröße ist ungleichkörnig mit Phänokristallen in einer dichten bis glasigen Grundmasse.

Die Probe NIS36 gehört zum Karaviotis Dom am Südwest Rand der Insel. Das Gestein ist dunkelgrau und von 0.5 – 1 cm großen, gerundeten, braunen Gesteinseinschlüssen durchsetzt. Das Gefüge ist grobkörnig bis dicht, ungleichkörnig mit Einsprenglingen in einer feinkörnigen bis dichten Matrix. Die Gesteinseinschlüsse sind sehr dicht, porös und enthalten Mikro-einsprenglinge aus Feldspat.

Probe NIS37 gehört zum ältesten der unter Trapezina bekannten Dome, ist grau bis dunkel-





**Abb. 3.14.** Dünnschliff NIS30: (a) Übersicht - hyalin-porphyrisches Gefüge, (b) Plagioklas mit Siebstruktur, (c) Plagioklase: (1) im Durchlicht, (2) im polarisiertem Licht.

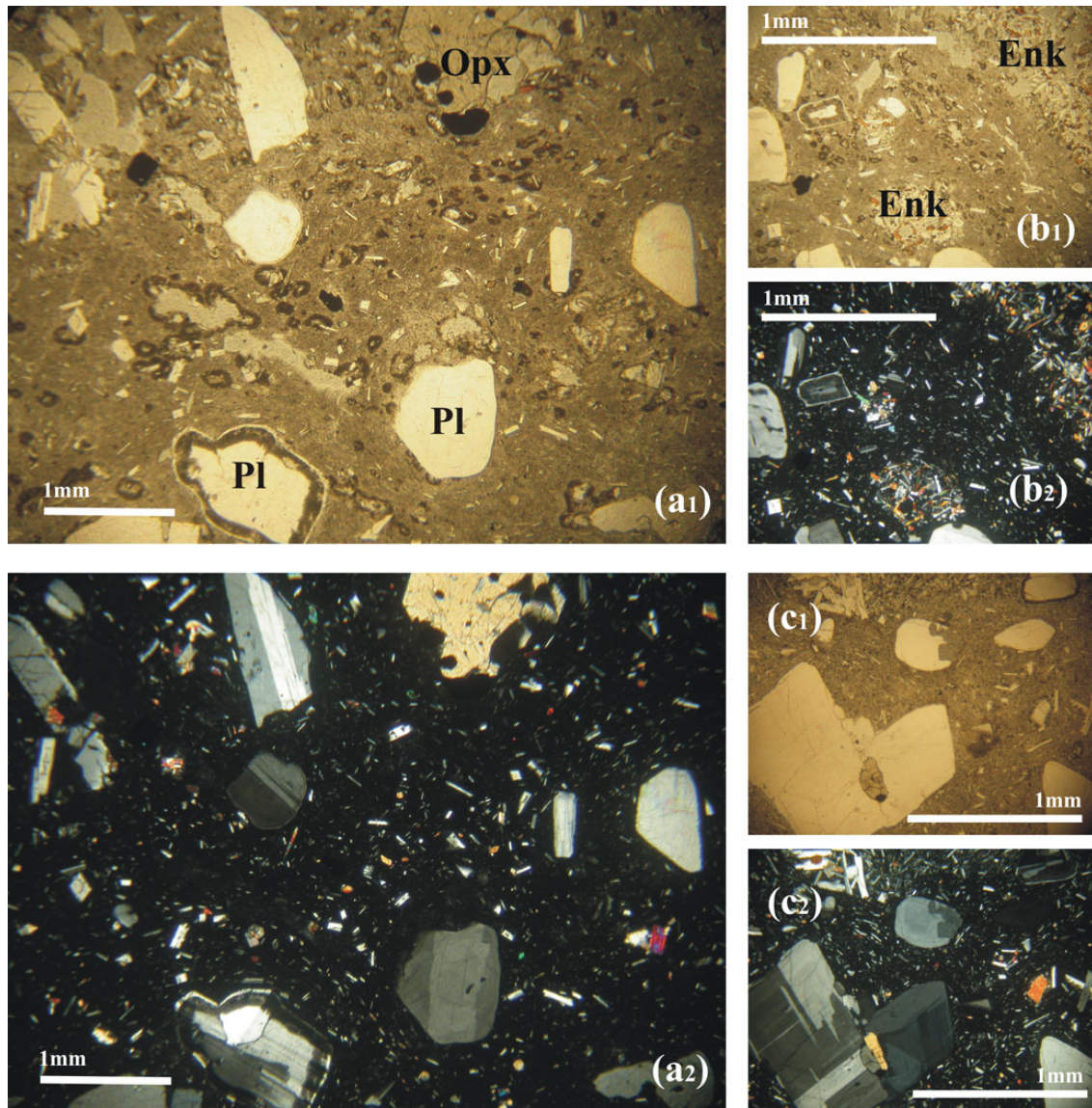


**Abb. 3.15.** Große braun-rosa Gesteinseinschlüsse (oberhalb des Hammers) im rhyodazitischen Lavadome (Hammer als Maßstab).

grau und enthält 0.5 – 1.5 cm große rundliche bis ovale braune poröse Gesteinseinschlüsse. Das Gestein ist mittelkörnig bis dicht, ungleichkörnig mit Phänokristallen in einer feinkörnigen bis dichten Grundmasse.

Da sich die Proben NIS34, NIS35, NIS36 und NIS37 im Dünnschliff kaum voneinander unterscheiden, werden sie zusammen beschrieben. Sie zeigen ein mikrokristallin-porphyrisches Gefüge mit Einsprenglingen (20%) aus Plagioklas 1 – 3 mm, Orthopyroxen 1 – 3 mm, Hornblende 1 – 3 mm, Magnetit 1 – 3 mm und Klinopyroxen 1 – 3 mm. Das Gestein ist hypokristallin (Abb. 3.16). Es gibt zwei Generationen von Plagioklasen. Die Plagioklas-Phänokristalle (17%) sind idio- bis hypidiomorph, leistenförmig bis tafelig, oft miteinander verwachsen und polysynthetisch verzwilligt. Sie zeigen einen deutlichen Zonarbau. Die andere Generation liegt in der Grundmasse in Form von kleinen Plagioklasleisten 1 – 3 mm vor, die meist verzwilligt sind. Die Grundmasse, in der sie liegen, besteht wiederum aus kleinen Plagioklasnadeln, Pyroxen und Glas. Die Orthopyroxen-Phänokristalle 2% sind idio-hypidiomorph, prismatisch, bräunlich bis grünlich und häufig mit Magnetit verwachsen. Die Magnetite <1% sind vier- bis sechseckig bis körnig und liegen in der Grundmasse oder verwachsen mit Orthopyroxen oder Plagioklas vor. Die Hornblende <1% ist stengelig bis prismatisch, braun und stark pleochroitisch nach hellbraun. Sie tritt meist in Aggregaten mit Plagioklasleisten, Magnetit und Klinopyroxen auf, in deren Zwischenräumen Glas vorliegt. Diese Aggregate 1 – 3 mm sind Gesteinseinschlüsse, die unterschiedlich groß und meist oval sind (Abb. 3.16). Die Klinopyroxene, die meist in Aggregatform und nur selten alleine in der Grundmasse vorliegen, sind prismatisch und bräunlich.





**Abb. 3.16.** Dünnschliff NIS30: (a) Übersicht, (b) mafische Gesteinseinschlüsse (Enk), (c) Plagioklas mit Orthopyroxeneinschluß: (1) im Durchlicht, (2) im polarisiertem Licht.

## 4. Geochemie

### 4.1. Hauptelemente der Minerale

#### 4.1.1. Plagioklasse (Pl)

Bei den Hauptelementen der Plagioklasse wird nur auf den Anorthit-Gehalt eingegangen, der im Folgendem mit An abgekürzt wird. Alle beschriebenen An-Profile werden im anschließend in Kapitel 4.2 zusammen mit den Li-, Be- und B-Profilen gezeigt oder sind im Anhang abgebildet. In der folgenden Beschreibung werden deshalb keine Bilder gezeigt. Anhand dessen werden die Plagioklasse in verschiedene Typen unterteilt (Abb. 4.1). Es werden 4 stark vereinfachte Typen unterschieden.

Typ 1 ist “normal” zonierte, das heißt, er hat einen Kern mit einem An-Gehalt, der zum Rand hin meist stufenweise abnimmt. Bei Typ 2 ist die Zonierung oszillierend. Dabei wird zwischen Typ 2a und 2b unterschieden. Typ 2a ist einfach (ohne Unterbrechung) relativ regelmäßig oszillierend, während Typ 2b einen Sprung in der Oszillierung hat, der kleiner als 15 Mol% ist.

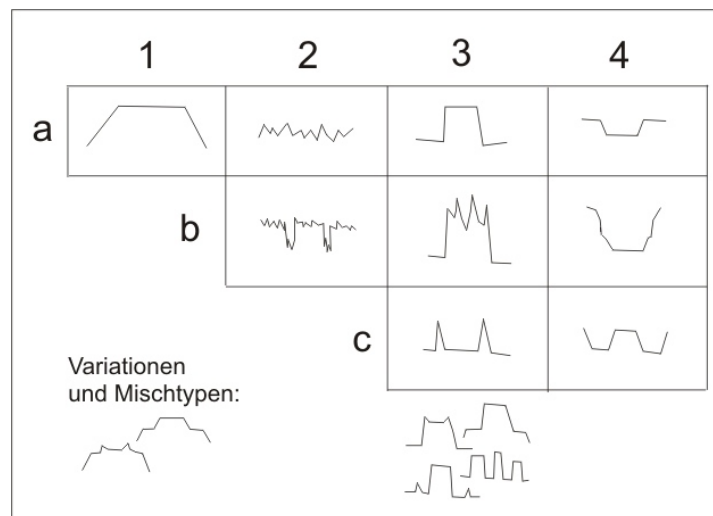
Die feine und glatte Oszillierung von Typ 2a ist normalerweise auch im BSE-Bild gut zu erkennen. Dagegen kann bei Typ 2b die Zonierung relativ weitständig oszillierend sein. Außerdem können manche Zonen (Bänder) fleckig oder ausgefranst sein. Deshalb kann sich Typ 2b auch sehr leicht mit Typ 1 vermischen und beide Typen können nicht immer klar voneinander abgegrenzt werden. Typ 3 zeichnet sich durch einen Kern mit hohem An-Gehalt aus, der von einem Rand umgeben ist, der einen deutlich niedrigeren An-Gehalt (von mindestens 15 Mol% weniger) hat. Dieser Typ wird in (a), (b) und (c) unterteilt. Typ 3a hat einen relativ deutlich abgegrenzten Kern mit hohem An-Gehalt, der meist von einem Rand mit oszillierender Zonierung umgeben ist. In diesem Rand kann eine weitere Zone mit hohem An-Gehalt (klar abgegrenzt) liegen. Der Kern kann Einbuchtungen enthalten, hat aber normalerweise eine glatte Grenze zum Rand. Während Typ 3b einen sehr ungleichmäßig begrenzten Kern aufweist. Der Kern kann einen hohen An-Gehalt haben und gleichzeitig von Zonen mit niedrigerem An-Gehalt durchzogen sein. Auf diese Weise bekommt er eine sehr fleckige, ungleichmäßige (im englischen “patchy”) Erscheinung. Weiterhin muss nicht der Kern fleckig sein, auch in den äußeren Zonen kann es zu ungleichmäßiger Zonierung kommen. Teilweise enthalten die fleckigen Kerne mit hohem An-Gehalt einen kleineren Kern mit niedrigerem An-Werte.

Bei Typ 3c ist ein deutlich erhöhter An-Gehalt in der mittleren Zone zwischen Kern und Rand zu beobachten. Es ist kein Kern mit hohem An-Gehalt zu erkennen. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass einer vorhanden ist, der evtl. durch Schnitteffekte nicht sichtbar wird. Dieser Typ kann sehr fleckig ausgeprägt sein, oder auch klar abgegrenzte Zonen mit hohem An-Gehalt haben.

Bei Typ 4 wird ebenfalls zwischen (a), (b) und (c) unterschieden. Alle Plagioklasse sind auf verschiedene Weise invers zonierte, das heißt, der An-Gehalt im Kern ist niedriger (oder

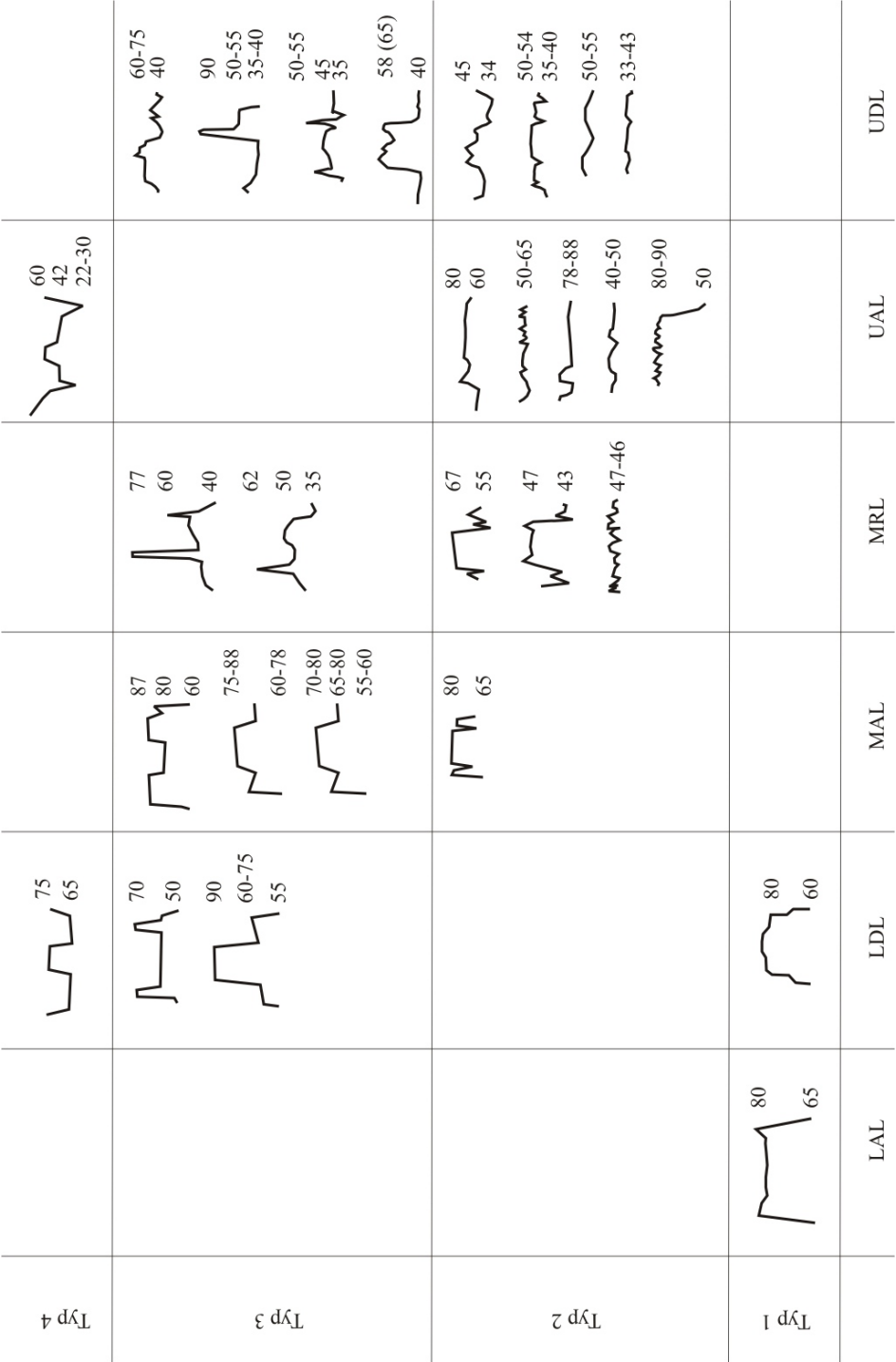
mindestens gleich hoch) als im Rand. Typ 4a ist einfach invers zoniert, der Rand hat einen höheren An-Gehalt als der Kern. Dies ist auch bei Typ 4b der Fall; allerdings zeichnet sich dieser weiterhin durch eine siebartige Struktur im mittleren Bereich zwischen Kern und Rand aus. Bei Typ 4c ist der Kern im An-Gehalt höher als eine breite, ihn umgebende, mittlere Zone. Diese ist von einem schmalen Rand umgeben, welcher einen deutlichen Anstieg in An-Gehalt zeigt (mit ähnlich hohen An-Werte wie im Kern).

Es können Mischformen entstehen, wenn sich an den niedrigen An-Kern, gefolgt von einem Rand mit hohem An-Gehalt, noch ein Anwachssaum bildet, der wieder niedrigere An-Gehalte hat. Bei allen Typen können Variationen und Mischformen auftreten. Nicht immer sind die Kerne oder Ränder vollständig erhalten. Da die BSE-Bilder grob den An-Gehalt der Plagioklase widerspiegeln (hohe An-Gehalte erscheinen hell, die dunklen Partien sind meist mit niedrigeren An-Gehalten verbunden), wurden sie bei Auffälligkeiten in die Beschreibung mit einbezogen. Die BSE-Bilder der Plagioklase selbst werden erst bei der Beschreibung der An-Profile zusammen mit den Profilen von Lithium, Beryllium und Bor gezeigt. Zur Übersicht werden die Plagioklase aller Einheiten zusätzlich in Tabellen mit durchschnittlichen An-Gehalt in Tab. 4.1 und Tab. 4.2 dargestellt. Da im Diskussionsteil zusätzlich auf die Eisengehalte (Fe-Gehalte) eingegangen wird, werden diese ebenfalls bei jeder Einheit kurz beschrieben. Sie werden in Eisen-Kationen pro Formeleinheit (*counts per formula unit*) angegeben, abgekürzt cpfu. Die dazugehörigen Profile werden (ausser bei den Plagioklasen aus den Bimsen), in den Diagrammen mit An-Gehalt und den Gehalten an Lithium, Beryllium und Bor abgebildet.

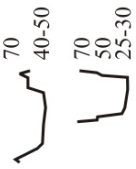

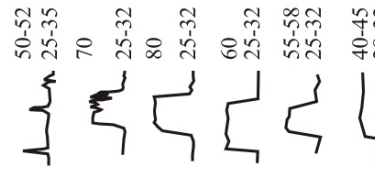

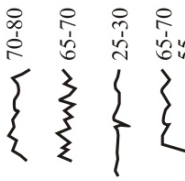
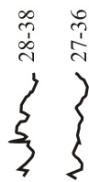
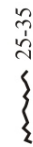
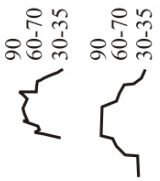
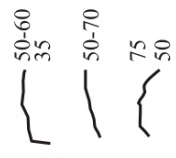
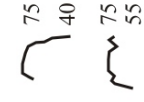


**Abb. 4.1.** Die schematisch dargestellten, vereinfachten Plagioklas-Typen der Gesteine von Nisyros. Die Zahlen 1, 2, 3 und 4 stehen für die einzelnen Plagioklas-Typen und a, b und c geben die jeweilige Variation (Untertypen) des Plagioklas-Typs wieder.





Tab. 4.1. Die vereinfachten Plagioklas-Typen der Prä-Caldera-Einheiten.

	LP	Nikia	enk	UP	PCD	enk
Typ 4						
Typ 3						
Typ 2						
Typ 1						

**Tab. 4.2.** Die vereinfachten Plagioklas-Typen der Syn- und Post-Caldera-Einheiten. Die Abkürzung *enk* steht für Gesteinsein Schlüsse (in Nikia und PCD).

**Lower andesitic lavas (LAL)** Die Plagioklase der LAL (Abb. 4.3 bis Abb. 4.5, Abb. C.1) sind ausschließlich normal zoniert (Typ 1), mit einem großen  $An_{85}$ -Kern, umgeben von einem schmalen Rand mit  $An_{65}$  (Pl1, Pl3, Pl4). Pl2 hat als einziger einen etwas breiteren Rand, der von Schmelzeinschlüssen zersetzt ist und dessen An-Gehalte nur von 70 Mol% (Rand) bis 85 Mol% (Kern) schwanken. Die Kerne aller Plagioklase wirken im BSE-Bild schlierig. In den Kernen sind Schmelz-/Glaseinschlüsse zu erkennen. Die Fe-Gehalte variieren zwischen 0.020 und 0.035 cpfu und steigen im äußersten Rand auf 0.04 cpfu an.

**Lower dacitic lavas (LDL)** Die Plagioklase der LDL lassen sich grob in vier Typen untergliedern. Der erste Typ umfasst normal zonierte Plagioklase (Typ 1), mit  $An_{60-88}$  (Abb. 4.7). Der An-Gehalt fällt über drei Stufen/Zonen ab. Die Zwischenzone ist stark resorbiert und enthält, wie teilweise auch der Kern, sehr viele Schmelzeinschlüsse. Ein weiterer Plagioklas-Typ hat Kerne mit hohem An-Gehalt von  $An_{85-90}$ , die durch einen glatten bis welligen Übergang von einem  $An_{65-70}$ -Rand umgeben ist (Abb. 4.8, Abb. C.2). Stellenweise ist daran noch ein Rand mit geringerem An-Gehalt von  $An_{55-65}$  angewachsen. In den Kern reichen kleine Einbuchtungen mit niedrigem An-Gehalt ( $An_{60-70}$ ) von der Randzone. Durch die relativ scharfen Übergänge zählen diese Plagioklase zum Typ 3a, enthalten aber auch einige Merkmale des Typs 3b. Plagioklas Pl6 (Abb. 4.9) hat einen "flachen" Kern von  $An_{60}$ , der in eine relativ schmale, oszillierend zonierte mittlere Zone mit  $An_{65-70}$  übergeht und von einem schmalen Rand mit  $An_{50}$  abgeschlossen wird. Das heißt, von Kern zur Zwischenzone ist der Plagioklas invers zoniert. Deshalb kann dieser Plagioklas teils zu Typ 4a (inverser Kern) und zu Typ 3c gerechnet werden: letzter zeichnet sich durch einen höheren An-Gehalt in der Zwischenzone auszeichnet, stellt also eine Mischform dar (wird hier eher zu Typ 3c gezählt). Der letzte Typ 4c zeigt An-Gehalte von  $An_{65-75}$  im Kern und hat einen sehr schmalen Rand (Abb. 4.6). Zwischen Kern und Rand liegt eine relativ breite Zwischenzone mit  $An_{65}$ . Die Ränder von Typ 3a, die mittlere Zone von Typ 1 und Typ 4a (bis 3c), sowie die Ränder von Typ 4c fallen alle in den gleichen An-Bereich. Die Fe-Gehalte variieren bei allen Plagioklasen zwischen 0.017 und 0.033 cpfu und steigen zum Rand hin an. Bei Pl3 erreichen sie im äußerten Rand Werte bis 0.04 cpfu.

**Middle andesitic lavas (MAL)** Bei den MAL lassen sich vier verschiedene Plagioklas-Typen unterscheiden, wobei die Übergänge dieser Typen zueinander fließend sind. Bei Typ 2b (verbunden mit Merkmalen des Typ1) sind die Plagioklase Pl1 und Pl3 (Abb. 4.10, Abb. C.4) oszillierend ( $An_{65-85}$ ) zoniert mit einer schmalen Zone zwischen Kern und Rand, in welcher der An-Gehalt um ca. 10 Mol% abfällt. Im BSE-Bild wirkt der Kern schlierig, während man im Randbereich deutlich eine feine Oszillierung erkennen kann. Deshalb enthalten diese Plagioklase zusätzlich Merkmale des Typ 1. Pl2 (Abb. C.3) ist ähnlich zoniert (Typ 2b mit Anteil von Typ 1), hat aber einen größeren Kern mit  $An_{75-88}$  und ist nur von einem sehr schmalen, oszillierend zonierten Rand mit  $An_{60-80}$  umgeben. Plagioklas Pl5 (Abb. 4.12) zählt ebenfalls zu den beschriebenen Plagioklasen und hat einen Kern mit  $An_{75-85}$ , gefolgt von einer schmalen Zwischenzone, in der der An-Gehalt auf 60 Mol% abfällt, danach wieder auf 70 Mol% bis 80 Mol% ansteigt und schließlich von einem Rand mit  $An_{55-65}$  abgeschlossen wird. Plagioklas Pl4 (Abb. 4.11, Abb. C.5) variiert über einen weiten An-Bereich von 65-80 Mol% (Typ

2b) ähnlich den oben beschriebenen Plagioklasen, ist aber im BSE-Bild deutlich oszillierend im Kern- und Randbereich zonierte, umgeben von einem sehr schmalen Rand mit niedrigerem An-Gehalt. Obwohl die Variation im An-Gehalt relativ groß ist, hat dieser Plagioklas trotzdem Merkmale des Typs 2a, stellt demnach eine Mischung aus Typ 2a und 2b dar. Der Kern von Pl6 (Abb. 4.13) ist invers zonierte (Typ 4c), mit An<sub>80</sub> im Kern, An<sub>88</sub> in der mittleren Zone und einem schmalen Rand, der auf An<sub>84</sub> abfällt. Im BSE-Bild sind im Kern und entlang des inneren Randes (Grenze zur Zwischenzone) viele Schmelzeinschlüsse zu erkennen. Die Gehalte an Eisen liegen bei allen Plagioklasen zwischen 0.016 und 0.035 cpfu. Die Gehalte nehmen bei allen Plagioklasen, unterschiedlich stark ausgeprägt, zum Rand hin zu und erreichen bei Pl5 höhere Werte bis 0.040 cpfu.

**Middle rhyolitic lavas (MRL)** Die Plagioklase der MRL decken einen An-Gehalt von 30 Mol% bis 80 Mol% ab und zeigen somit eine große Variationsbreite. Es sind fünf unterschiedliche Plagioklase zu erkennen. Plagioklasprofil 2a (Abb. 4.15) kann zu Typ 1 gezählt werden mit höheren An-Gehalten im Kern (45-50 Mol%), die über eine schlierige Randzone langsam auf An<sub>34-44</sub> abfallen. Zusätzlich ist dieser Plagioklas von einem sehr schmalen Band mit höherem An-Gehalt (45 Mol%) umgeben und das Plagioklasprofil 2b (Abb. C.6) ähnelt, trotz schlieriger Erscheinung im BSE-Bild, eher Plagioklas-Typ 2b mit einem An-Gehalt von 35 Mol% bis 50 Mol%. Bei diesen beiden Profilen handelt es sich um wahrscheinlich später zusammen gewachsene Plagioklase, die zusammen eine Mischung aus Typ 1 und Typ 2b bilden. Plagioklas Pl3 (Abb. 4.16) variiert in seinem An-Gehalt um 40-45 Mol% und ist im BSE-Bild nicht erkennbar oszillierend zonierte, wird aber wegen seiner geringen Variation im An-Gehalt trotzdem zu Typ 2a gezählt. Während Plagioklas Pl1 (Abb. 4.14) im BSE-Bild deutlich oszillierend zonierte ist, mit einem breiten Kern von An<sub>70</sub>, der von einem Rand mit An<sub>50-65</sub> umgeben ist. Er wird als Typ 2b (mit Anteil von Typ1) eingeordnet. Weiterhin tritt eine Mischung aus Typ 3a und 2b auf, bei welcher ein kleiner Kernbereich einen An-Gehalt von 55 Mol% bis 60 Mol% hat, an den sich einseitig eine oszillierend zonierte mittlere Zone mit An<sub>40-55</sub> anschließt (Abb. 4.17, Abb. C.7). Beide werden von einem im BSE-Bild eher fleckig und schlierig erscheinendem Rand mit einem An-Gehalt von 35-45 Mol% umgeben. Plagioklas Pl7 (Abb. 4.18, Abb. C.8) ist eine Mischung aus Typ 3b und 3c. Er ist durchgängig fleckig und ungleichmäßig zonierte, so dass kein richtiger Kern definiert werden kann. Es gibt Zonen mit höherem An-Gehalt von 78 Mol%, 60-65 Mol% und Zonen mit An<sub>36-46</sub>. Die Gehalte an Eisen variieren meist um 0.006 und 0.023 cpfu, mit der Tendenz zu höheren Gehalten im Rand. Nur bei Pl1 sind die Fe-Gehalte (0.021-0.030 cpfu) höher.

**Upper andesitic lavas (UAL)** Von den UAL wurden 3 Proben vertieft analysiert. Alle drei Proben zeigen hauptsächlich Plagioklas-Typ 2b, der über verschiedene An-Bereiche auftritt. Es fällt auf, dass bei NIS15 dieser Typ nur über einen An-Bereich von 75-85 Mol% (Abb. C.15, Abb. 4.26, Abb. 4.27) bzw. 80-90 Mol% (Abb. C.14, Abb. 4.28) variiert (mit Ausnahme von sehr schmalen Rändern von An<sub>55</sub> bzw. An<sub>70</sub> bei Pl3 bzw. Pl1). Bei NIS12 und NIS14 hingegen treten weiterhin Oszillationen über niedrigere An-Bereiche auf. Bei NIS12 sind die Plagioklase Pl1, Pl2 und Pl3 über einen An-Bereich von An<sub>70-80</sub> zonierte (Abb. C.9, Abb. C.10, Abb. 4.19). Bei Pl1 und Pl3 sind der Kern und der inneren Rand

von Schmelzeinschlüssen durchzogen; Pl2 ist komplett von Schmelzeinschlüssen durchzogen. Zusätzlich enthält die Probe Plagioklas, die schlierig bis oszillierend zониert sind (Pl6: An<sub>45–60</sub>, Pl4: An<sub>78–90</sub>) zониert sind (Abb. 4.22, Abb. 4.20). Bei Plagioklas Pl5 (Abb. 4.21) ist der Rand resorbiert und hat viele kleine Einbuchtungen, seine An-Gehalte schwanken zwischen 45 Mol% und 60 Mol%. Bei Probe NIS14 ist zusätzlich Typ 4b vertreten, dessen Kern bei einem An-Gehalt von 30-42 Mol% liegt und von einem schmalen Rand mit An<sub>40–60</sub> eingefasst wird (Abb. 4.23). Außerdem liegen Mischformen aus Plagioklas-Typ 2b und 1 vor, bei welchen ein Kern mit An<sub>70–80</sub> von einem Rand mit An<sub>60–70</sub> umsäumt wird (Abb. C.11, Abb. C.12, Abb. 4.24). Der im BSE-Bild oszillierend zониerte Plagioklas Pl5 (Abb. 4.25) vom Typ 2b, der im Kern viele Schmelzeinschlüsse enthält, hat An-Gehalte zwischen 55 Mol% und 70 Mol%. Auch Plagioklas Pl6 (Abb. C.13) ist im BSE-Bild fein oszillierend zониert variiert aber über höher An-Bereiche von An<sub>65–70</sub>. Die Fe-Gehalte der Probe NIS12 betragen 0.017 bis 0.025 cpfu, nur Pl5 hat etwas höhere Gehalten (0.020-0.035). Bei Probe NIS14 schwanken die Fe-Gehalte zwischen 0.020 und 0.030 cpfu. Eine Ausnahme bildet der invers zониerte Pl2, dessen Fe-Gehalte im Kern 0.01 cpfu betragen, gegenüber 0.02-0.03 cpfu im äußeren Rand. Die Probe NIS15 hat Fe-Gehalte zwischen 0.018 und 0.025 cpfu. Plagioklas Pl3 hat als einziger im äußeren schmalen Rand Fe-Gehalte von 0.015 bis 0.037 cpfu verbunden mit niedrigem An-Gehalt (55 Mol% gegenüber 85 Mol%).

**Upper dacitic lava (UDL)** Bei den UDL sind 2 Proben (NIS18 und NIS19) näher untersucht worden, die aber ähnliche Plagioklaspopulationen enthalten. Es lassen sich 3 Plagioklas-Typen voneinander unterscheiden. Plagioklas NIS19-Pl2 (Abb. 4.33), der im BSE-Bild homogen wirkt, variiert über einen An-Bereich von 50-55 Mol% und wird als Typ 2a bezeichnet. Es gibt eine große Spannbreite an verschiedenen Typ 2b Plagioklasen. Einige zeigen im BSE-Bild eine feine Oszillation mit teilweise fleckigem Kern über An<sub>32–48</sub> (Abb. 4.34, Abb. 4.35) oder breite fleckige Oszillationen über An<sub>36–50</sub> (Abb. C.18). Über Plagioklas NIS19-Pl5 wurden zwei Profile gelegt, wovon eines um An<sub>33–58</sub> schwankt, und so eine leichte Mischung mit Plagioklas-Typ 3b bildet. Ähnlich ist dies bei NIS19-Pl1 (Abb. C.17), der einen Kern mit hohem An-Gehalt (An<sub>50</sub>) hat und von weiteren Zonen mit hohem An-Gehalt (An<sub>60</sub>) umgeben ist, unterbrochen von Zonen und abgeschlossen mit einem Rand mit An<sub>40</sub>. Er stellt eine Mischung aus Typ 3a und 2b dar. Rändern von An<sub>35–40</sub> bzw. An<sub>30–34</sub>. Bei NIS18-Pl2 (Abb. 4.29) geht Plagioklas-Typ 1 fließend in Typ 2b über. Der Plagioklas hat einen Kern mit An<sub>50–55</sub>, es folgt eine Zone mit An<sub>45–50</sub> und daran schließt sich ein schmaler Rand mit An<sub>35–40</sub> an. Einige Plagioklasen sind fleckig und ungleichmäßig zониert. Andere wie NIS18-Pl5 und NIS18-Pl8 (Abb. 4.31, Abb. C.16) haben fleckige Kerne mit An<sub>40–50</sub>, die von einer Zone mit höherem An-Gehalt von An<sub>50–65</sub> umgeben sind, die relativ scharf in einen oszillierend zониerten Rand mit An<sub>40–50</sub> umgeben ist. Sie zählen zu Plagioklastyp 3b. Plagioklas NIS18-Pl7 (Abb. 4.32) ist durchgängig fleckig zониert mit Zonen mit hohem An-Gehalt von An<sub>90</sub> und An<sub>50–55</sub> im mittleren Bereich, die von einem ungleichmäßigen “Rand” mit An<sub>35–50</sub> umgeben sind. Ebenso der verwachsene Plagioklas NIS18-Pl3 (Abb. 4.30), der erst langsam von An<sub>40</sub> auf An<sub>60</sub> ansteigt und dort ein Plateau bildet, an das sich ein kurzer Anstieg auf An<sub>80</sub> anschließt, gefolgt von einem Abfall auf An<sub>40</sub> und einem erneuten Anstieg auf An<sub>50</sub> der nach einer kurzen Unterbrechung wieder stetig auf An<sub>40</sub> abfällt. Weiterhin ist Plagioklas-Typ 3c mit An<sub>50–55</sub> in

einer Zwischenzone und  $An_{45}$  im Kern und äußerstem Rand sowie  $An_{35-40}$  im inneren Rand vorhanden (NIS19-Pl6, Abb. C.19). Dieser Plagioklas ist ebenfalls sehr fleckig zoniert. Die Fe-Gehalte von Probe NIS19 liegen alle zwischen 0.01 und 0.02 cpfu. Bei Plagioklas NIS19-Pl3, der oszillierend zoniert ist, ist ein deutlicher Abfall der Fe-Gehalte von Kern zu Rand zu erkennen. Die Fe-Gehalte von NIS18 schwanken um denselben Bereich, mit der Tendenz zu leicht höheren Fe-Werte im Randbereich.

**Lower pumice (LP)** Die LP Plagioklase sind alle nach Typ 2a zoniert über einen An-Bereich von 25-37 Mol% und von 30-40 Mol% (Abb. 4.36 bis Abb. 4.38 und Abb. C.20 bis Abb. C.23). Die Oszillation ist auch im BSE-Bild sehr gut zu erkennen. Eine Ausnahme ist NIS21-Pl13 (Abb. 4.39), der eine Art von Kern-Rand Struktur zeigt, die sich auch in den An-Gehalten widerspiegelt. Der halbe Kern hat einen An-Gehalt von 30-33 Mol% und ist von einem oszillierend zonierte Rand umgeben, in dem der An-Gehalt relativ abrupt auf 40 Mol% ansteigt und dann auf 30-33 Mol% nach außen hin abfällt. Er gehört zum Plagioklas-Typ 2b. Oft sind die Kristalle zerbrochen und der eigentliche Kern liegt so im Randbereich vor. Die Fe-Gehalte betragen 0.007-0.015 cpfu.

**Nikia rhyolite (Nikia)** Die Nikia-Laven sind sehr heterogen und enthalten fast alle Plagioklastypen. Ganz vereinzelt tritt Plagioklas-Typ 1 auf, der von An-Gehalten von 92 Mol% bzw. 80 Mol% im Kern, teilweise stufenweise auf  $An_{60-65}$  in einer Zwischenzone, bis nach außen hin stetig auf  $An_{30-35}$  im Rand abfällt (NIS27-Pl6: Abb. C.34 und im BSE-Bild oszillierend zoniert: NIS27\_2-Pl4: Abb. 4.40, NIS27\_2-Pl3: Abb. C.27). Plagioklase NIS27\_3-Pl7 (Abb. C.31) gehört ebenfalls zu Typ 1 und variiert über denselben An-Bereich, ist im BSE-Bild allerdings durchgängig oszillierend zoniert und die An-Gehalte fallen stetig (ohne Stufen) vom Kern zum Rand hin ab. Der Plagioklas-Typ 2a (mit fließendem Übergang in Typ 2b) überwiegt mit  $An_{25-35}$  (NIS24-Pl2: Abb. 4.44, NIS24-Pl5: Abb. C.25, NIS24-Pl6: Abb. C.26, NIS27-Pl1: Abb. 4.42, NIS27-Pl5: Abb. C.33). Die Plagioklase, die im BSE-Bild im Kern eher schlierig als oszillierend erscheinen, tendieren zu leicht höheren An-Gehalten im Kern (bis  $An_{40}$ ). Andere Plagioklase sind größtenteils ebenfalls oszillierend zoniert, enthalten aber im mittleren Bereich ungleichmäßige Zonen mit höherem An-Gehalt von  $An_{37-50}$  (NIS24-Pl3: Abb. C.24, NIS27\_2-Pl5: Abb. C.28), stellen also eine Mischung aus Typ 3b und 2b dar. Besonders ausgeprägt ist dies bei Plagioklas NIS27-Pl2 (Abb. 4.45), dessen Kern komplett fleckig zoniert ist mit Bereichen von  $An_{40-70}$  umgeben von einem Rand mit  $An_{30-35}$ . Dieser Plagioklas wird dem Typ 3b zugeordnet. Ebenfalls zu Typ 3b zählt Plagioklase NIS27\_3-Pl4 (Abb. C.30), dessen Zonierung ungleichmäßig über ein breiteres Spektrum von An-Gehalten variiert. Plagioklas NIS27\_3-Pl4 hat einen Kern mit  $An_{80}$  umgeben von einem Rand mit ungleichmäßig begrenzten konzentrischen Zonen mit  $An_{27-57}$ , der Kern enthält zusätzlich fleckige Bereiche mit  $An_{30-40}$ . Die Plagioklase des Typs 3a erreichen im Kern unterschiedliche An-Gehalte von  $An_{40-50}$  (NIS27-Pl4: Abb. 4.46),  $An_{50-58}$  (NIS24-Pl2: Abb. 4.44), und  $An_{75-85}$  (NIS27\_3-Pl1: Abb. C.29). Diese sind von einem Rand mit  $An_{25-35}$  umgeben und enthalten teilweise schmale Zwischenzonen mit  $An_{35-40}$ . Weiterhin besitzt Typ 3c (NIS27-Pl3: Abb. 4.43) eine schmale mittlere Zone mit  $An_{40-45}$  und einen Kern und Rand mit  $An_{25-35}$ . Die Plagioklase der Gesteinseinschlüsse sind normal (Typ 1) zoniert und vari-

ieren über einen An-Gehalt von  $An_{50-70}$  sowie  $An_{50-77}$ , dabei haben die Kerne einen An-Gehalt von 50 Mol% bis 77 Mol%, der im Rand stetig bis auf  $An_{45}$  abfallen kann (Abb. C.32, Abb. C.35, Abb. C.36). Die Fe-Gehalte variieren zwischen 0.008 bis 0.017 cpfu und erreichen in Kernen mit hohem An-Gehalt den Wert von 0.022 cpfu. Die Plagioklase der Gesteinseinschlüsse und die bei hohem An-Gehalt fein oszillierend zonierte Plagioklase NIS27\_3-P17 und NIS28-P13 haben Fe-Gehalte von 0.015 bis 0.025 cpfu, dabei ist bei NIS28-P13 ein Zonierungsmuster von niedrigeren Fe-Gehalten im Kern, die zum Rand hin ansteigen und in den letzten Randmesspunkten wieder stark abfallen, zu erkennen.

**Upper pumice (UP)** Sowohl die LP als auch die UP enthalten nur fein oszillierend zonierte Plagioklase (Typ 2a) mit  $An_{27-36}$  und  $An_{28-38}$  (Abb. 4.48, Abb. 4.49, Abb. C.37, Abb. C.38). Die oszillierende Zonierung der Plagioklase ist vor allem im Randbereich im BSE-Bild gut zu erkennen. Die Kerne der Plagioklase wirken teilweise fleckig. Bei NIS30-P11 (Abb. 4.47) verhält es sich umgekehrt. Ein homogener Kern ist im BSE-Bild von einem fleckigen Rand mit einigen wenigen Schmelzeinschlüssen umgeben. Eine Besonderheit ist NIS30-P114 (Abb. 4.50), der durchgängig fleckig zonierte ist. Seine An-Gehalte variieren auch über einen größeren Bereich, mit Bereichen mit hohem An-Gehalt (45-50 Mol% und 40-45 Mol%) in der Mitte, umgeben von Zonen mit niedrigerem An-Gehalt (25-35 Mol%). Die Fe-Gehalte betragen 0.007-0.015 cpfu.

**Post caldera dacitic-rhyolitic domes (PCD)** Die PCD Proben stammen von 3 unterschiedlichen Domen NIS34, NIS35, NIS36 und NIS37 (zwei Proben stammen von einem Dome - NIS34, NIS35), die zu unterschiedlichen Zeiten intrudiert sind. Sie weisen hauptsächlich Plagioklase des Typ 2a, 2b auf und des weiteren des Typs 3a, 3b, 4b und vereinzelt Typ 1. Plagioklas-Typ 1 kommt nur sehr selten vor und hat einen Kern mit hohem An-Gehalt ( $An_{85-90}$ ), der zum Rand hin auf  $An_{70-80}$  abfällt (NIS37-P17: Abb. 4.51). Plagioklase des Typs 2a sind im BSE-Bild oszillierend zonierte und variieren im An-Gehalt zwischen 25 Mol% und 35 Mol% (NIS35-P12: Abb. C.40), sowie  $An_{30-40}$  (NIS35-P13: Abb. 4.52, sehr feine Oszillierung) und  $An_{30-35}$  (NIS35-P15: Abb. C.41). Es gibt fließende Übergänge zu Typ 2b. Bei diesen Plagioklasen (Typ 2b) hat der Kern oft einen leicht höheren An-Gehalt und erscheint im BSE-Bild fleckig. Der Rand ist oszillierend zonierte mit welligen Übergängen über An-Bereiche von  $An_{25-40}$  (NIS36-P11: Abb. 4.53, Abb. C.45). Bei Plagioklas NIS35-P12 (Abb. C.40) und NIS35-P15 (Abb. C.41) steigen die An-Gehalte in kleinen fleckigen Bereichen des Kerns oder Rands noch höher an ( $An_{40-50}$ ) und variieren im restlichen Plagioklas um  $An_{25-40}$ . Bei den Plagioklasen des Typ 3a liegt der An-Gehalt im oszillierend zonierte Rand bei  $An_{25-35}$ , während die Gehalte im Kern zwischen  $An_{55-60}$  (NIS36-P11: Abb. 4.54),  $An_{50-65}$  (NIS34-P14: Abb. C.39) und  $An_{72-82}$  (NIS37-P120: Abb. C.51) schwanken. Bei einem Plagioklas ist der Unterschied mit  $An_{45-50}$  im Kern zu  $An_{28-32}$  im Rand relativ gering (NIS37-P121: Abb. C.52). Die Plagioklase des Typs 3b (vermischt mit Typ 3a), haben einen unregelmäßig begrenzten Kern und teilweise fleckige Zwischenzonen, im Kern variieren die An-Gehalte zwischen 55 Mol% und 75 Mol% (NIS35-P16: Abb. C.42, NIS35-P18: Abb. C.44). Die Ränder zeigen einen An-Gehalt von 25 Mol% bis 32 Mol%. Plagioklase des Typ 4b sind ebenfalls vertreten, mit  $An_{27-40}$  (NIS36-P17: Abb. C.49, Abb. C.50) bzw.  $An_{32-37}$  (NIS35-

Pl1: Abb. 4.55) bzw.  $An_{38-55}$  (NIS35-Pl7: Abb. C.43) im Kern und  $An_{60-75}$  im schmalen Randbereich. Sie werden von einer Siebstruktur mit  $An_{50}$  getrennt. Die PCD-Einheit enthält mafische Einschlüsse, deren Plagioklase zu Typ1 gezählt werden können mit  $An_{75}$  im Kern und abnehmenden An-Gehalten von 55 Mol% bis auf 40 Mol% im schmalen Rand (Abb. C.53, Abb. C.54, Abb. C.55). Die Fe-Gehalte der Plagioklase schwanken meist um 0.005 bis 0.015 cpfu, erreichen teilweise aber auch 0.015 bis 0.03 cpfu in den Rändern des Plagioklas-Typs 4b. Die Fe-Gehalte der Plagioklase der Gesteinseinschlüsse liegen deutlich höher bei 0.015 bis 0.025 cpfu.

#### 4.1.2. Pyroxene (Cpx, Opx)

Unter den Pyroxenen sind Klino- und Orthopyroxene zusammen beschrieben. Bei den Hauptelementen wird nur auf die Magnesium-Zahl (Mg#), sowie den Calcium-Gehalt (Ca-Gehalt) eingegangen. Die Magnesium-Zahl auch Mg# genannt, ist der Quotient aus dem Mg-Gehalt und der Summe des Gesamt-Eisens plus dem Mg-Gehalt, angegeben in Prozent:

$$Mg\# = \frac{100 \cdot Mg}{(Fe_{tot} + Mg)} \quad (4.1)$$

Die Pyroxene werden ebenfalls in verschiedene Typen unterteilt: in Typ 1, Typ 2, Typ 3 und Typ 4. Typ 1 ist normal zoniert, mit abfallenden Mg# zum Rand hin, während Typ 4 invers, mit zunehmenden Mg-Gehalten im Randbereich, zoniert ist. Typ 2 ist oszillierend bis homogen zoniert, das heißt es ist keine unterschiedliche Verteilung zwischen Kern und Rand zu erkennen. Der letzte Typ 3 ist eine Verwachsung aus Klino- und Orthopyroxen, das heißt, entweder ist im Kern ein Orthopyroxen, der von einem Klinopyroxen umwachsen ist oder umgekehrt.

**Lower andesitic lavas (LAL)** Die Klinopyroxene der LAL lassen sich in 3 Typen unterteilen. Es gibt Klinopyroxene, mit  $Mg\# \approx 90$  im Kern, die normal zoniert (Typ 1) sind und von einem Rand mit  $Mg\# \approx 85$  umwachsen sind (Abb. 4.58). Andere Klinopyroxene enthalten Kerne aus Orthopyroxen (Typ 3) mit  $Mg\# = 80-85$  und einem Rand mit  $Mg\# \approx 90$  (Abb. 4.57). Der letzte Typ ist invers (Typ 4) zoniert mit  $Mg\# = 80-85$  in den Kernen und  $Mg\# = 90-95$  in den Rändern (Abb. 4.56).

**Lower dacitic lavas (LDL)** Die Klinopyroxene der LDL sind weitgehend alle homogen (Typ 2) mit einem  $Mg\# = 79-85$  (Abb. 4.59). Nur vereinzelt liegen Klinopyroxene des Typs 4 mit  $Mg\# = 80$  im Kern und  $Mg\# \approx 85$  im Rand vor (Abb. 4.60).

**Middle andesitic lavas (MAL)** Die Klinopyroxene der MAL zeigen keine klare Zonierung (Typ 2) und variieren in ihren Gehalten an Mg# zwischen 78 und 84 (Abb. 4.61, Abb. 4.62).

**Middle rhyolitic lavas (MRL)** Die MRL enthalten Klino- und Orthopyroxene. Die Orthopyroxene haben eine Tendenz zu niedrigeren Mg-Zahlen im Kern (60) als im Rand (65) (Typ 4) (Abb. 4.64). Eine Ausnahme bildet Opx3 (Abb. 4.63), bei dem der Kern (75) eindeutig höhere



Mg-Zahlen als die Randzone (70) hat (Typ 1). Bei den Klinopyroxenen (Abb. 4.65) sind die Mg-Zahlen mit fast 90 im Rand am höchsten, gegenüber  $Mg\#=80-85$  im Kern (Typ 4).

**Upper andesitic lava (UAL)** Die Klinopyroxene der UAL variieren zwischen den Proben in ihrer Mg-Zahl. In NIS12 sind sie relativ homogen (Typ 2) zwischen  $Mg\#\approx 76$  und  $Mg\#\approx 85$  zoniert (Abb. 4.66, Abb. 4.67). Die Probe NIS14 enthält Klinopyroxene des Typ 1 (Abb. 4.68), die im Kern höhere ( $Mg\#=75-80$ ) Mg-Zahlen haben als im Rand ( $Mg\#=65-74$ ). Außerdem enthält die Probe homogene Orthopyroxene (Typ 2) mit Mg-Zahlen zwischen  $Mg\#=59-64$  sowie normal zonierte Orthopyroxene (Typ 1), die in der Tendenz höhere Mg-Zahlen im Kern ( $Mg\#=64-70$ ) haben als im Rand ( $Mg\#=59-63$ ). Bei NIS15 variieren die Klinopyroxene (Typ 2) über einen  $Mg\#$ -Bereich von  $Mg\#=82-87$  (Abb. 4.69). Vereinzelt treten Verwachsungen von Klinto- und Orthopyroxen auf (Abb. 4.70).

**Upper dacitic lavas (UAL)** Die UDL zeigen eine weite Variation in den Mg-Zahlen von 58-85, die Klinto- und Orthopyroxene umfasst. Die Klinopyroxene (Typ 2) von Probe NIS18 sind relativ homogen mit  $Mg\#=72-82$  und  $Mg\#=68-74$  zoniert. In den Einzelpunktmessungen der Probe NIS19 erscheinen Klinopyroxene (Typ 1) mit den selben  $Mg\#$ -Werte eher normal zoniert (Abb. 4.71, Abb. 4.72), mit höheren Mg-Zahlen im Kern ( $Mg\#=74-80$ ) und abfallenden Werte zum Rand ( $Mg\#=68-74$ ). Die Orthopyroxene (Typ 2) beider Proben variieren über einen Bereich von  $Mg\#=59$  bis  $Mg\#\approx 67$  (Abb. 4.73). Bei NIS18 ist eine Tendenz von höheren Mg-Zahlen im Kern zu erkennen, während in NIS19 die  $Mg\#$ -Werte eher im Kern erhöht zu sein scheinen.

**Lower pumice (LP)** Der LP enthält ausschließlich Orthopyroxene (Typ 1-2). Diese sind oszillierend über einen  $Mg\#$ -Bereich von  $Mg\#=57-63$  zoniert, mit einer leichten Tendenz zu niedrigeren Gehalten im Randbereich (Abb. 4.74).

**Nikia rhyolite (Nikia)** Die Nikia-Laven führen vorwiegend Orthopyroxene. Diese sind homogen (Typ 2) über einen  $Mg\#$ -Bereich von  $Mg\#=56-64$  zoniert, mit der Tendenz zu leicht höheren Gehalten an  $Mg\#$  in den Rändern (Abb. 4.75, Abb. 4.76). Die Klinopyroxene (Typ 2) treten nur vereinzelt auf und sind mit  $Mg\#$ -Werte zwischen 70 und 74 ebenfalls homogen zoniert (Abb. 4.77, Abb. 4.78).

**Upper pumice (UP)** Der UP führt sowohl Klinto- als auch Orthopyroxen. Beide Pyroxene sind homogen (Typ 2) zoniert. Die Klinopyroxene (Abb. 4.79, Abb. 4.80) erreichen  $Mg\#$ -Werte von  $Mg\#=69-77$ , während die Orthopyroxene (Abb. 4.81, Abb. 4.82) um Werte von  $Mg\#=59-63$  variieren und teilweise eine Tendenz zu leicht höheren Werte im Kern zeigen.

**Post caldera dacitic-rhyolitic domes (PCD)** In den PCD sind fast ausschließlich Orthopyroxene enthalten. Diese zeigen sowohl leicht inverse (Typ 4), als auch normale (Typ 1) und oszillierende (Typ 2) Zonierungen. Insgesamt schwanken sie über einen  $Mg\#$ -Bereich von  $Mg\#=58-64$  (Abb. 4.83, Abb. 4.87), mit einer Ausnahme Opx4 (Abb. 4.84), der im Kern Werte von  $Mg\#=65-70$  erreicht. Es können Verwachsungen mit Klinopyroxen beobachtet werden

(Typ 3). In einem Fall (NIS35-Opx-Cpx1: Abb. 4.86) umwächst ein Orthopyroxen ( $Mg\#=62-65$ ) einen Klinopyroxen ( $Mg\#=71-75$ ), bei einem anderen (NIS35-Opx2: Abb. 4.85) wird ein Orthopyroxen ( $Mg\#=62-64$ ) von einem sehr schmalen Saum aus Klinopyroxen ( $Mg\#=81-88$ ) umgeben. Sehr selten tritt Klinopyroxen alleine auf, der dann meist in den Gesteinseinschlüssen vorliegt. Dieser ist mit höheren  $Mg\#$ -Werte im Rand ( $Mg\#\approx 92$ ) als im Kern ( $Mg\#=84-87$ ) invers (Typ 4) zoniert.

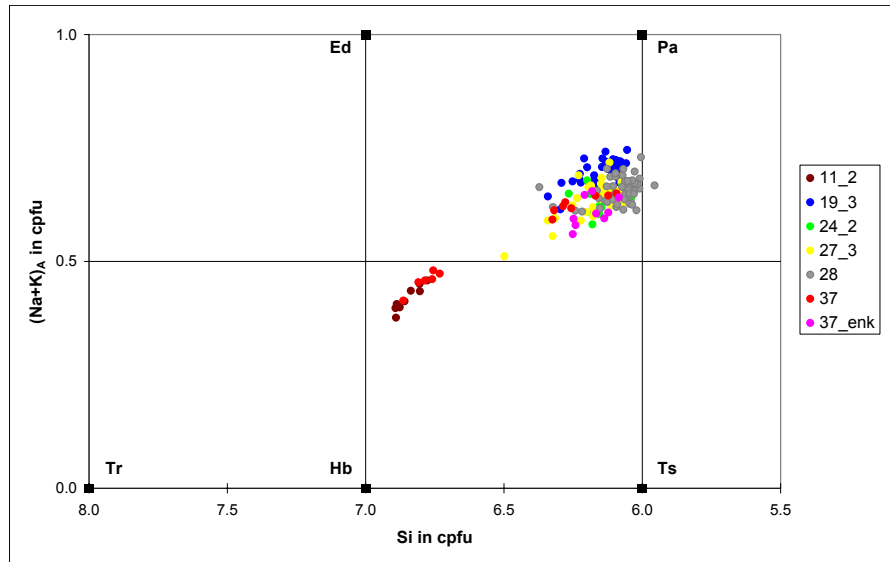
##### 4.1.3. Olivin

Die Olivine treten in den untersuchten Proben nur in den Andesiten auf (LAL, MAL und UAL). Die Olivine der LAL sind normal zoniert mit hohem  $Mg\#\approx 89$  im Kern und abfallenden Werte  $Mg\#\approx 84$  im schmalen Rand (Abb. 4.88). Die Olivine der MAL sind ebenfalls normal zoniert mit einem Kern von  $Mg\#=75-77$  und einem schmalen Rand mit  $Mg\#=70-73$  (Abb. 4.89). Die Olivine der UAL zeigen unterschiedliche  $Mg$ -Zahlen und Variationen in den drei verschiedenen Proben. Bei NIS12 liegen die  $Mg$ -Zahlen der Olivine im Kern bei  $Mg\#\approx 79$  und fallen in einem sehr schmalen Rand auf  $Mg\#=69-72$  ab (Abb. 4.90). In Probe NIS14 betragen die  $Mg$ -Zahlen im Olivinkern  $Mg\#\approx 69$  und fallen dann allmählich auf  $Mg\#\approx 58$  im Randbereich ab (Abb. 4.91). Andere Olivine haben  $Mg\#\approx 64$  im Kern mit langsam abfallende Werte bis  $Mg\#\approx 60$  im Randbereich. Bei NIS15 liegen die  $Mg$ -Zahlen im Kern bei  $Mg\#\approx 80$  und fallen stetig auf  $Mg\#\approx 66$  im Randbereich ab (Abb. 4.92).

##### 4.1.4. Amphibol (Amp)

Der Ca-reiche Amphibol ist der mengenmäßig am seltensten auftretende Phänokristall. Sie variieren in ihrer Zusammensetzung mit Ausnahme von NIS37 kaum (Abb. 4.2). Er tritt nur vereinzelt in den UDL-, PCD- und in Gesteinseinschlüssen auf, die in den Nikia-Laven und der PCD vorhanden sind. Tritt er nicht in den Gesteinsfragmenten auf, ist er, außer bei den PCD, oxidiert, d.h. von einem Saum aus Magnetit umgeben. Meist ist der Amphibol bis  $100\ \mu m$  groß, nur in den UDL wird er teilweise größer bis  $400\ \mu m$ . Bei der Formelberechnung der Amphibole zum Erhalt einer stimmigen Stöchiometrie nach der Methode "15 Kationen ohne K und Na" oder nach "15 Kationen ohne Ca, Na und K" gerechnet werden. Während die Methode "15 Kationen ohne K und Na" etwas zu niedrige Oxidationszahlen beinhaltet, sind sie mit der anderen Methode zu hoch angesetzt. Unter der Annahme dass die Methode "15 Kationen ohne K und Na" näher an der wahren Strukturformel liegt, wurde alle Amphibole nach dieser Methode berechnet. Die Gehalte sind in den Diagrammen teilweise wiedergegeben. Die  $Mg$ -Zahlen sind in den Kernen generell höher und fallen in einem schmalen Randbereich ab. Bei Probe NIS19\_3-Amp2 variieren die  $Mg$ -Zahlen zwischen 60 und 65 (Abb. 4.94). Bei den Gesteinseinschlüssen der Nikia NIS28-Amp3 sind sie höher mit  $Mg\#=70-73$  im Kern und  $Mg\#=57-66$  im äußersten Rand. Die Hornblenden in der Matrix der PCD (NIS37) haben  $Mg$ -Zahlen von 80 im Kern, die im äußersten Rand auf 79 absinken (Abb. 4.95). Die  $Mg$ -Zahlen der Amphibole in den Gesteinseinschlüssen sind ähnlich, können im Rand aber bis auf  $Mg\#\approx 76$  abfallen (Abb. 4.96).

Die Ca-Gehalte variieren im allgemeinen über einen Bereich von 1.7 bis 1.8 cpfu bei den UDL und Gesteinseinschlüssen der Nikia-Laven und sind in den PCD Laven leicht höher (1.8 bis 1.9 cpfu). Eine Besonderheit sind die Amphibole der MRL und PCD, sie zählen zu den Magnesiohornblenden.



**Abb. 4.2.** Die (Na+K)-Verteilung der Amphibole der Laven von Nisyros.

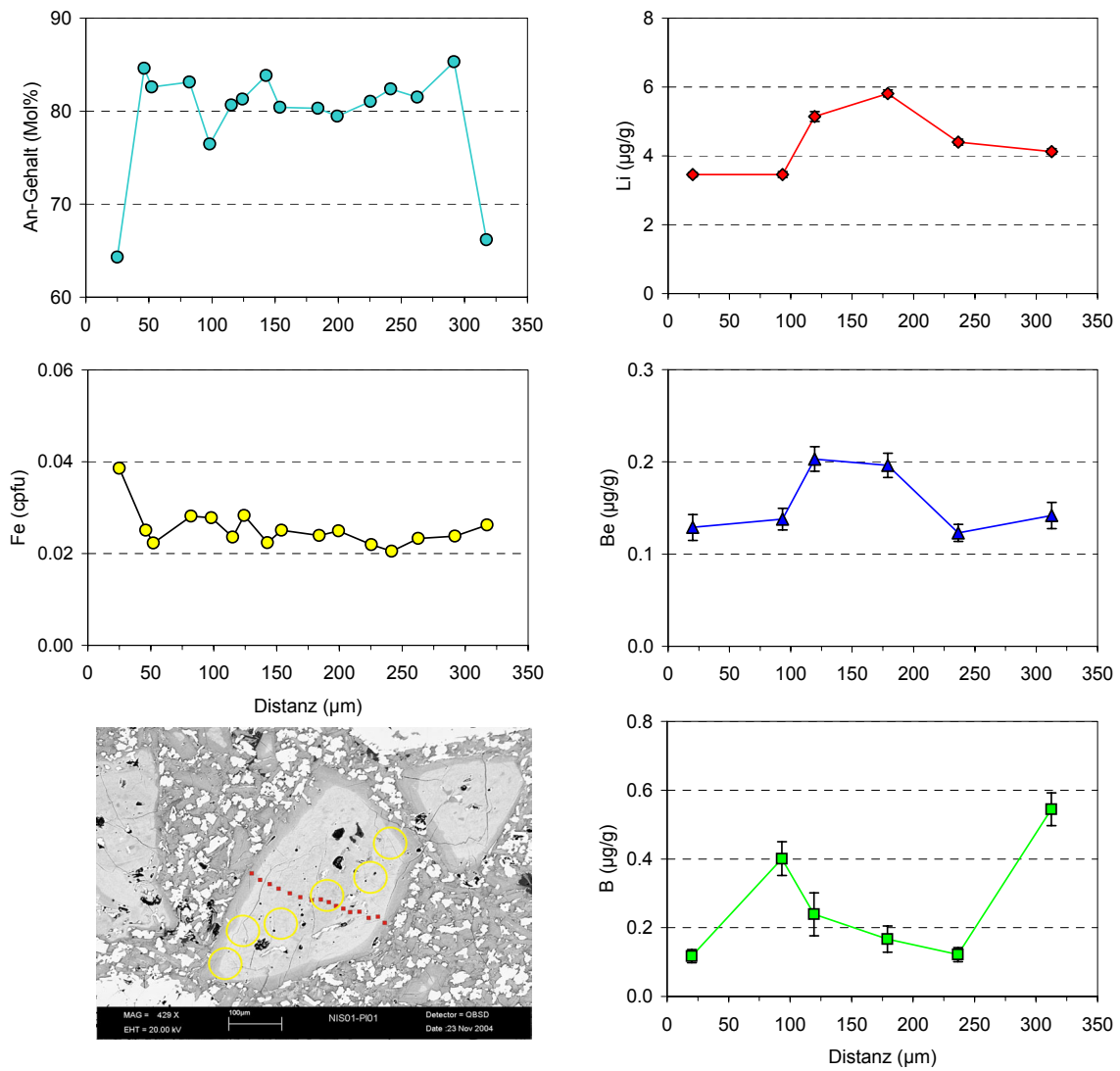
## 4.2. Lithium, Beryllium, Bor und Strontium in den Mineralen

Die Gehalte von Li, Be, B und teilweise Sr und Ba, in den Mineralen wurden mittels einer Ionensonde bestimmt (2). Die Li-, Be- und B-Analysen wurden auf das An-Profil übertragen. In den dargestellten Bildern der Diagramme verlaufen die Profile immer von links nach rechts bzw. teilweise von oben nach unten. Im Text erwähnte, aber nicht abgebildete Profile befinden sich im Anhang.

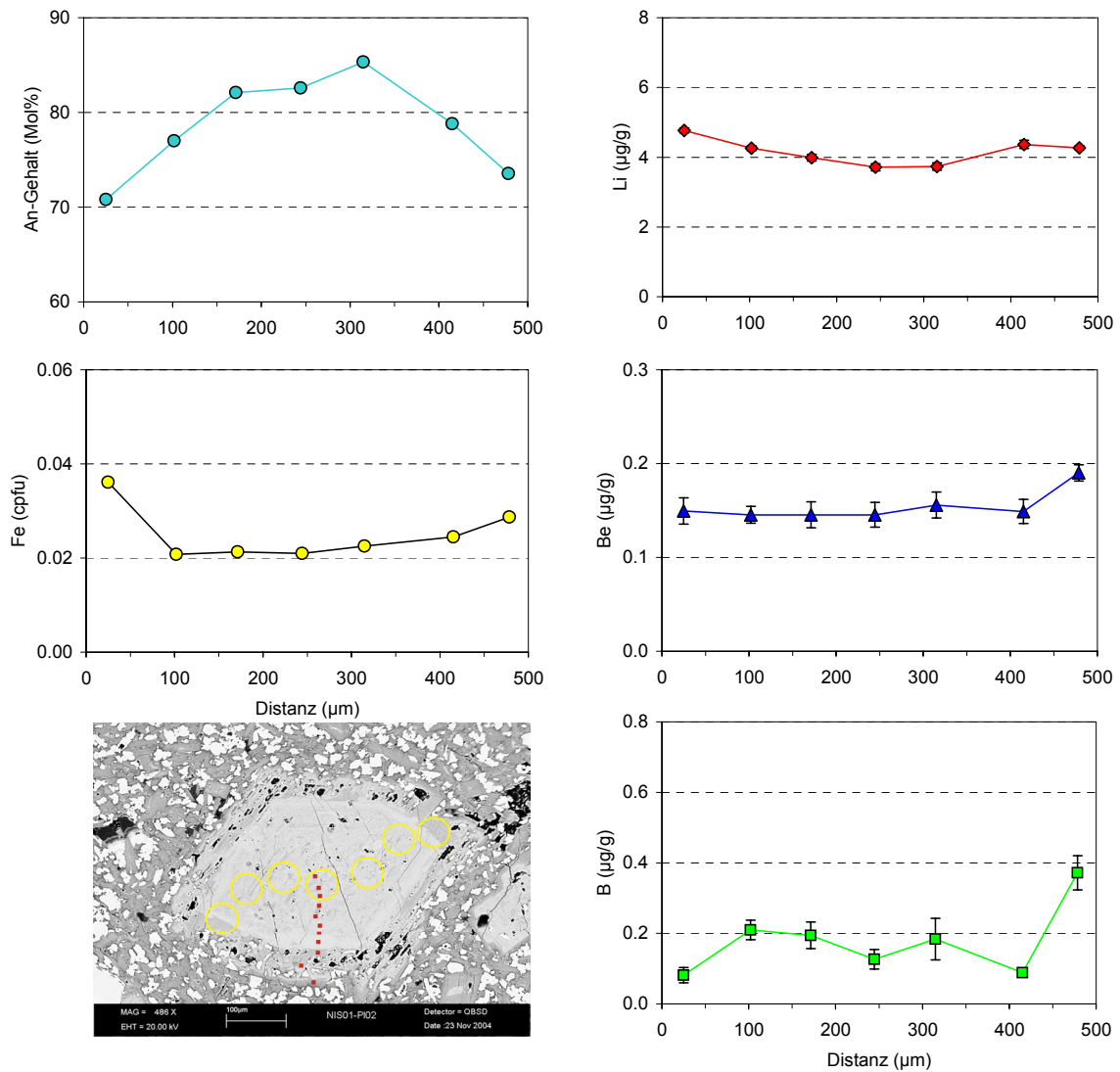
### 4.2.1. Plagioklasse (Pl)

Im Folgenden werden die Konzentrationen von Lithium (Li), Beryllium (Be) und Bor (B) im Plagioklas dem An-Gehalt und meist auch zusammen mit dem Fe-Gehalt der Plagioklasse dargestellt. Dies dient dem besseren Verständnis und Vergleich der Spuren- zu den Hauptelementen. Auf diese Weise werden die Plagioklas-Typen mit den Gehalten an Lithium, Beryllium und Bor verknüpft. Es wird für jeden Plagioklas-Typ mindestens ein Beispiel gezeigt, bei abweichenden An-Gehalten oder bei verschiedenen Li-, Be- und B-Konzentrationen bei gleichen An-Mustern auch mehr. Die B-Profile zeigen oft Ausreißer, die bei den Konzentrationsangaben nicht berücksichtigt werden. Sie hängen oft mit kleinen Schmelz- oder Matrixeinschlüssen im Plagioklas zusammen und haben eine schlechtere Zählstatistik. Wenn ihre Werte ausserhalb des Diagramms zu liegen kommen, wurde die Zahl mit einem Pfeil in das Diagramm eingetragen.

**Lower andesitic lavas (LAL)** Die LAL enthalten nur Plagioklasse des Typs 1. Ein hoher An-Gehalt im Kern ist auch meist mit einem höheren Gehalt an Li ( $4\text{--}6\text{ }\mu\text{g/g}$ ), Be ( $0.15\text{--}0.25\text{ }\mu\text{g/g}$ ) und B ( $0.2\text{--}1.5\text{ }\mu\text{g/g}$ ) in diesem Bereich verknüpft (Abb. 4.3, Abb. C.1, Abb. 4.5). Die Gehalte nehmen zum Rand hin ab (Li  $2\text{--}3\text{ }\mu\text{g/g}$ , Be  $0.1\text{--}0.2\text{ }\mu\text{g/g}$  und B  $0.1\text{--}0.4\text{ }\mu\text{g/g}$ ). Bei Pl2 (Abb. 4.4) ist zwar ein Abfallen im An-Gehalt zu beobachten, die Gehalte an Li, Be und B bleiben jedoch relativ konstant gegenüber den anderen Plagioklassen. Meist verlaufen die Muster von Li, Be und teilweise auch B parallel. Die Gehalte an Eisen nehmen tendenziell zum Rand hin zu. Insgesamt ist die Variation der Gehalte von Li, Be und B gering.

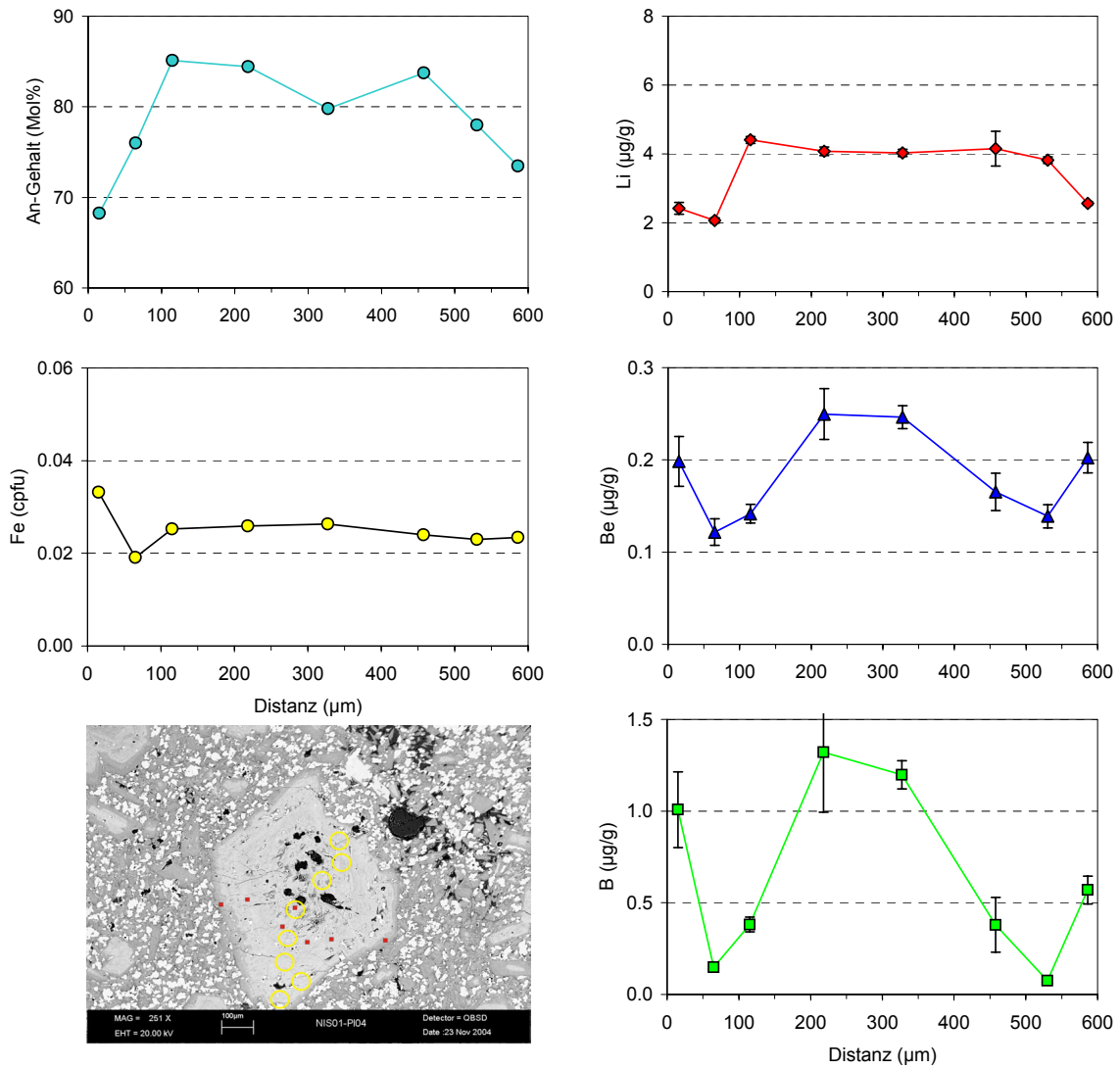


**Abb. 4.3.** Plagioklas NIS01-P11(LAL) ist im An-Gehalt normal zonierter Plagioklas. Das An-Profil wurde auf die Li-, Be- und B-Profile projiziert. Die Li- und Be-Gehalte sind im Kern leicht erhöht.



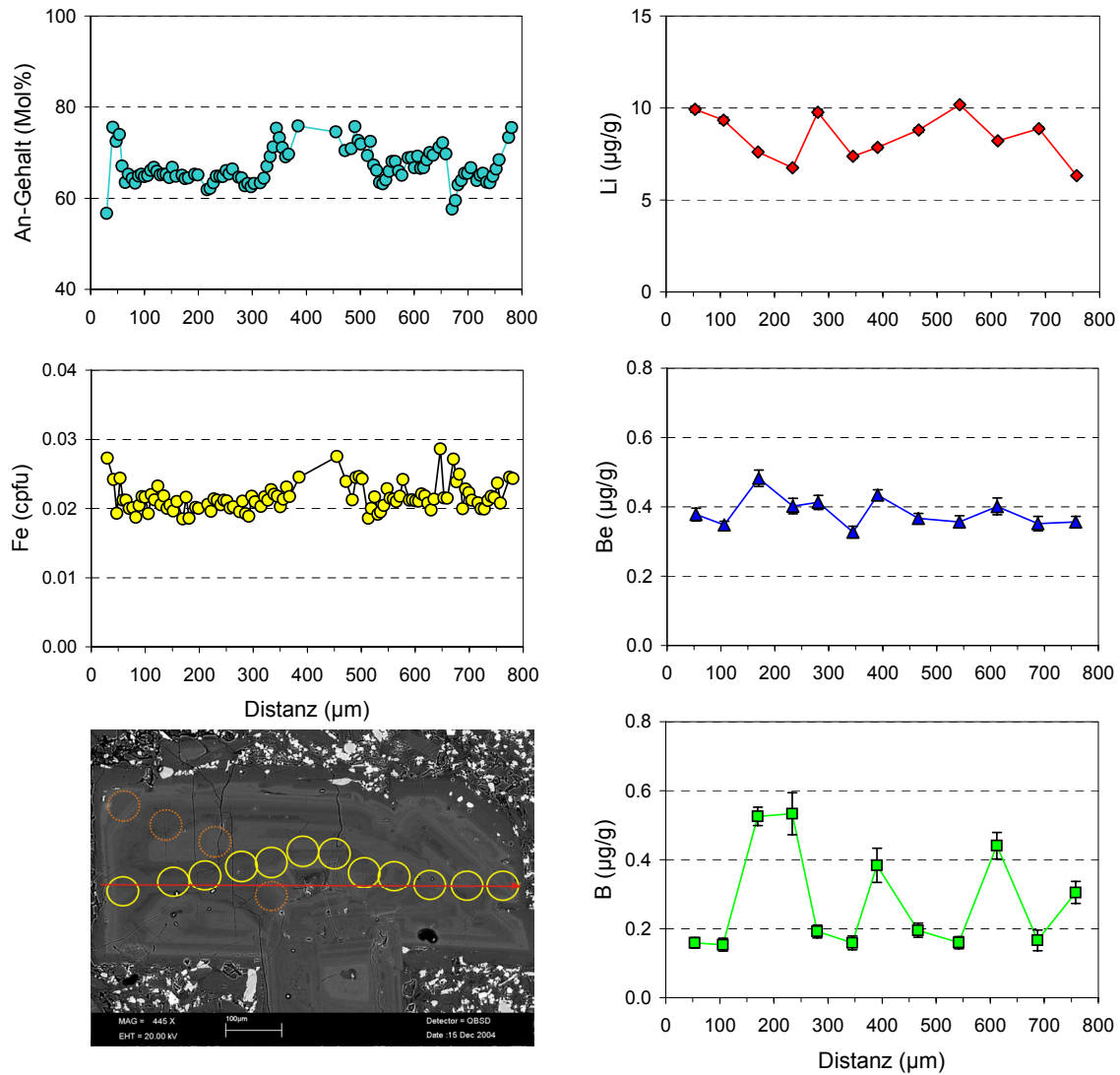
**Abb. 4.4.** Plagioklas NIS01-P12 (LAL) ist im An-Gehalt normal zoniert. Es wurde nur ein halbes Profil mit der Mikrosonde gemessen. Die andere Hälfte des dargestellten Profils wurde auf die Li-, Be- und B-Profile projiziert und extrapoliert. Die Li-, Be- und B-Gehalte variieren kaum.



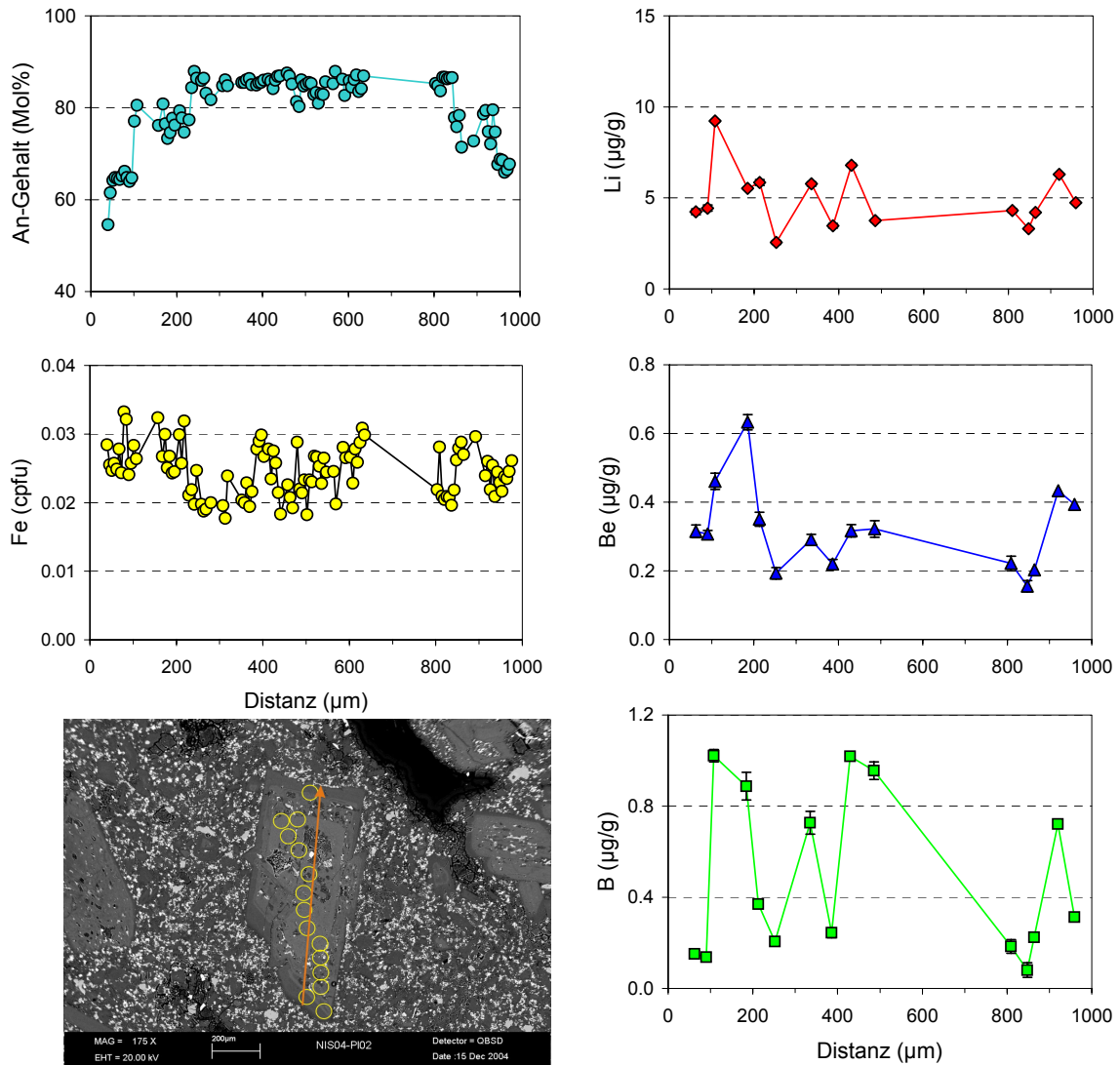


**Abb. 4.5.** Plagioklas NIS01-PI4 (LAL) ist im An-Gehalt normal zoniert. Das An-Profil wurde auf die Li-, Be- und B-Profile projiziert. Die Li-, Be- und B-Gehalte sind im Kern und äußerstem Messpunkt erhöht .

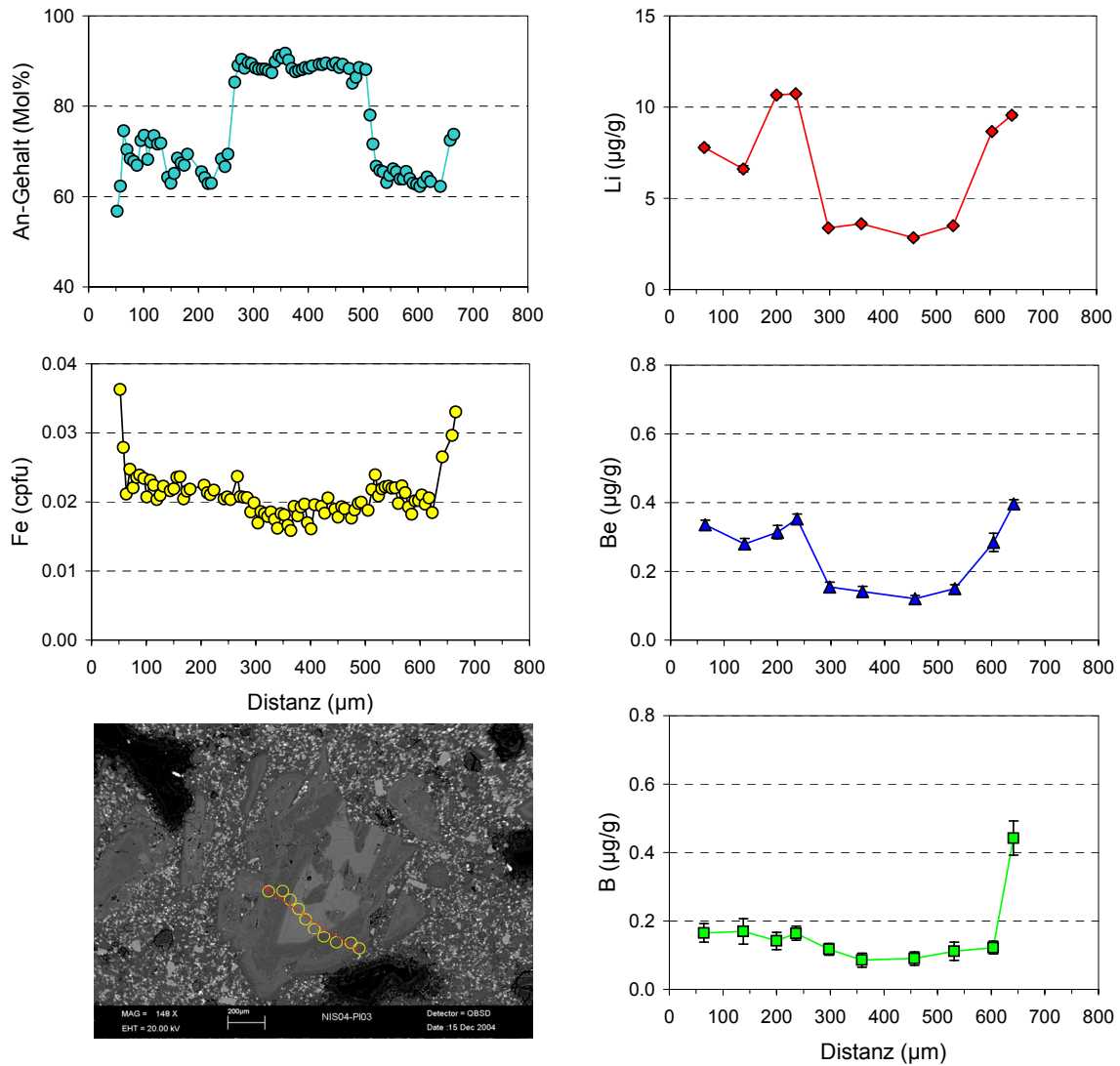
**Lower dacitic lavas (LDL)** Diese Einheit enthält 3 verschiedene Plagioklas-Typen. Bei Plagioklasen, die eine Mischform aus Typ 3a und 3b bilden, mit deutlich höheren An-Gehalten im Kern, ist das Gegenteil für Li ( $2-4 \mu\text{g/g}$ ) und Be ( $0.1-0.2 \mu\text{g/g}$ ) der Fall, welche hier die niedrigsten Werte zeigen (Abb. 4.8, Abb. C.2). Die Ränder mit niedrigeren An-Gehalten hingegen, haben höhere Gehalte an Li ( $6-11 \mu\text{g/g}$ ) und Be ( $0.3-0.4 \mu\text{g/g}$ ). Beim Bor ist dieser Trend nicht zu erkennen und es zeigt, abgesehen von Ausreißern, sehr flache Muster ( $0.1-0.3 \mu\text{g/g}$ ). Der Plagioklas Pl6 (Abb. 4.9), der vom Kern zur mittleren Zone im An-Gehalt invers zoniert ist und von einem Rand mit niedrigem An-Gehalten umgeben ist (Mischtyp aus 3c und 4), zeigt Absolutgehalte an Li ( $8-15 \mu\text{g/g}$ ) und Be ( $0.3-0.5 \mu\text{g/g}$ ), die deutlich höher sind als bei den anderen Proben. Dabei ist kein klarer Zusammenhang zwischen An-Gehalt und Li bzw. Be zu erkennen, außer einer Tendenz zu höheren Werten im Kern. Auch bei Plagioklas Pl1 (Abb. 4.6, einer Mischform aus Typ 2b und Typ 4a, sind keine deutlichen Zusammenhänge zu erkennen. Die Li-, Be- und B-Gehalte betragen  $7-10 \mu\text{g/g}$ ,  $0.3-0.5 \mu\text{g/g}$  und  $0.1-0.6 \mu\text{g/g}$ . Das selbe gilt für den Plagioklas Pl2 (Abb. 4.7), der trotz vieler Schmelzeinschlüssen zu Typ 1 zählt. In diesem Plagioklas schwanken die Li-Gehalte um  $3-9 \mu\text{g/g}$ , die Be-Gehalte um  $0.2-0.7 \mu\text{g/g}$  und die B-Gehalte um  $0.1-1 \mu\text{g/g}$ .



**Abb. 4.6.** Plagioklas NIS04-P11 (LDL) ist im An-Gehalt oszillierend (Typ 2b) bis in den Rändern invers (Typ 4c) zoniert. Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-, Be- und B-Gehalte variieren unsystematisch.

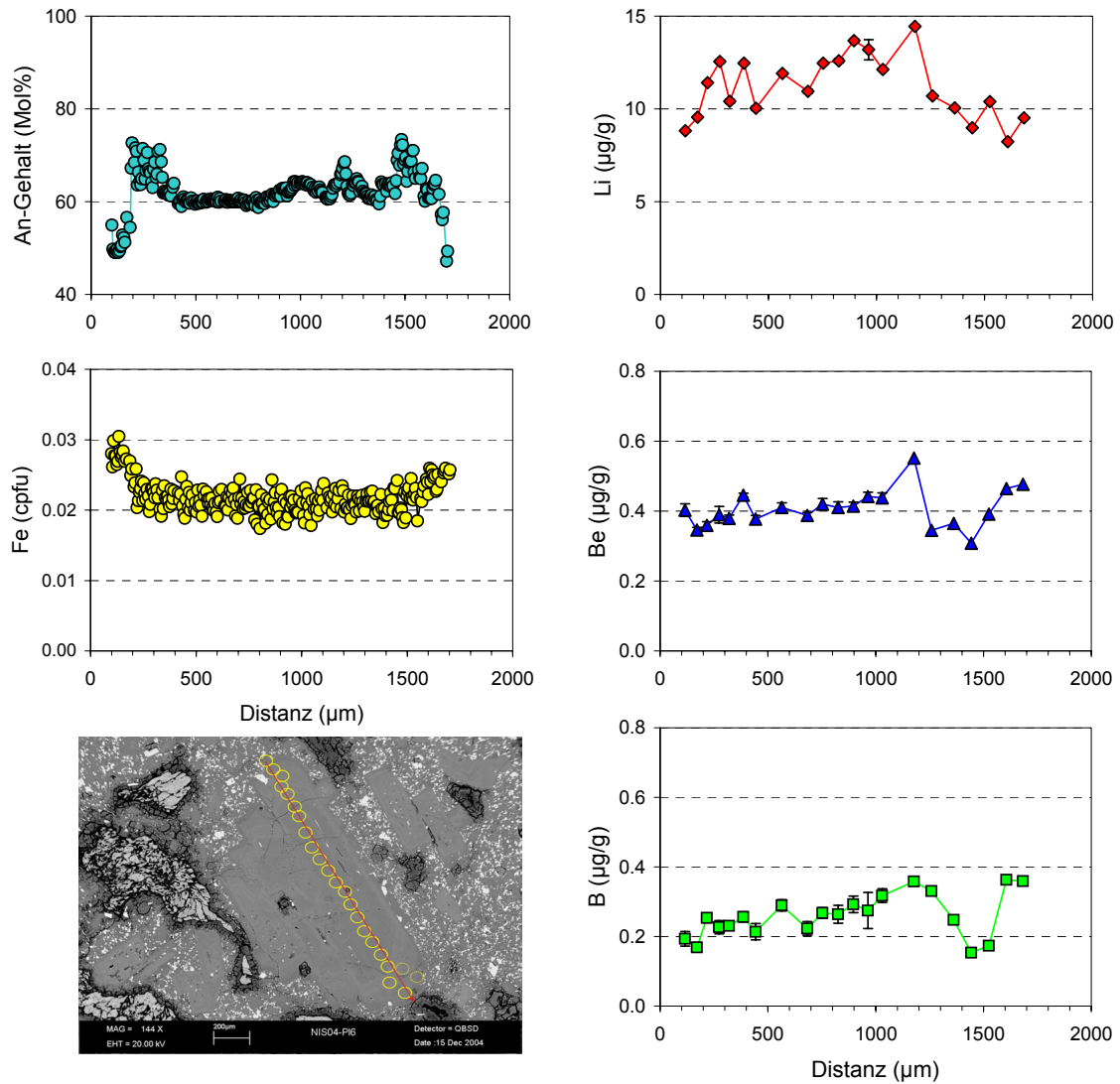


**Abb. 4.7.** Plagioklas NIS04-P12 (LDL) ist im An-Gehalt normal bis oszillierend zoniert und im mittleren Bereich stark korrodiert. Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-, und Be-Gehalte sind im Kern tendenziell niedriger.



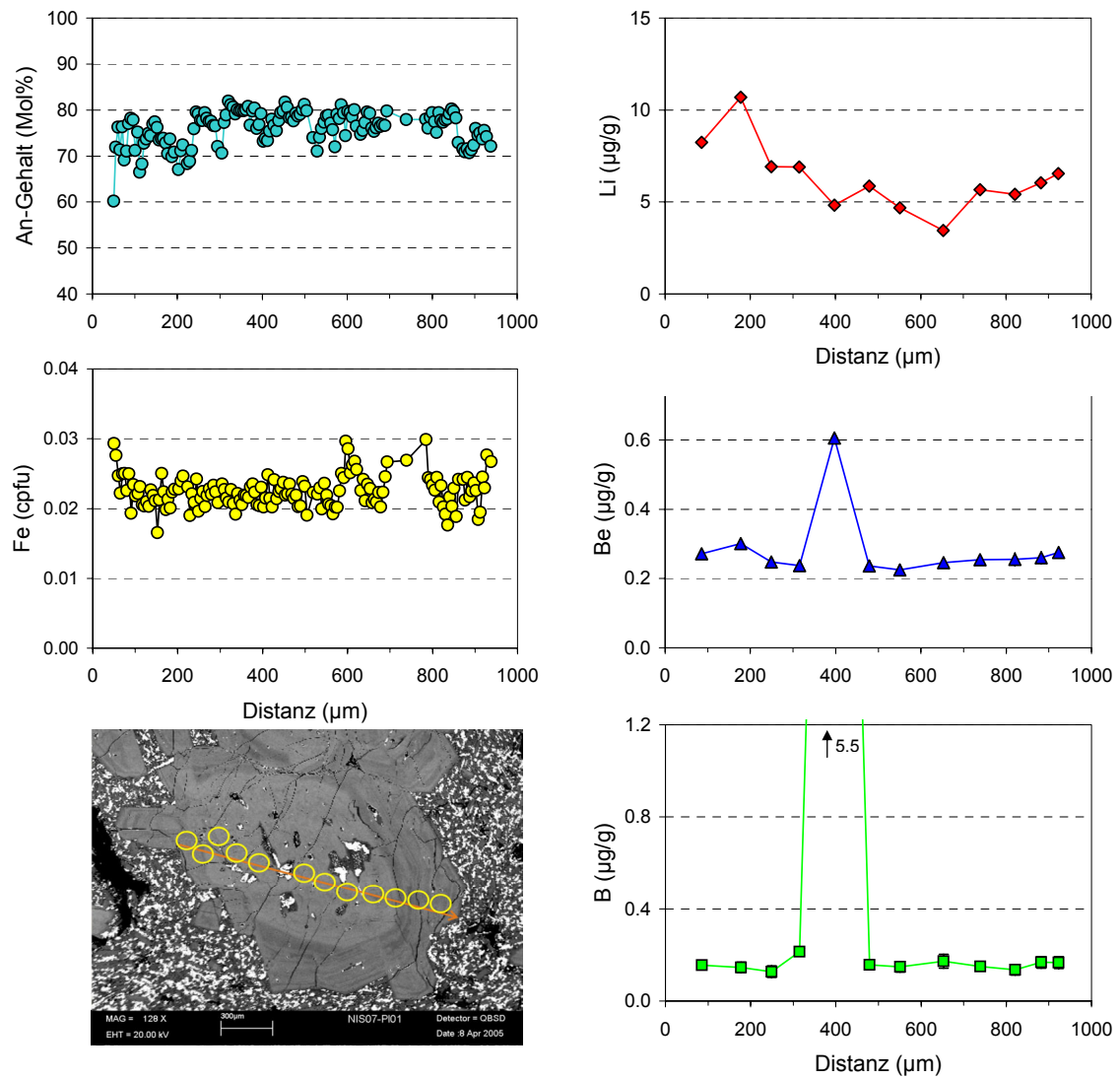
**Abb. 4.8.** Plagioklas NIS04-PI3b (LDL) hat im Kern einen deutlich höheren An-Gehalt als im Randbereich (Plagioklas-Typ 3a). Die Fe-Gehalte steigen zum Rand hin an. Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li- und Be-Gehalte sind im Kern mit hohem An-Gehalt niedriger als im Rand.



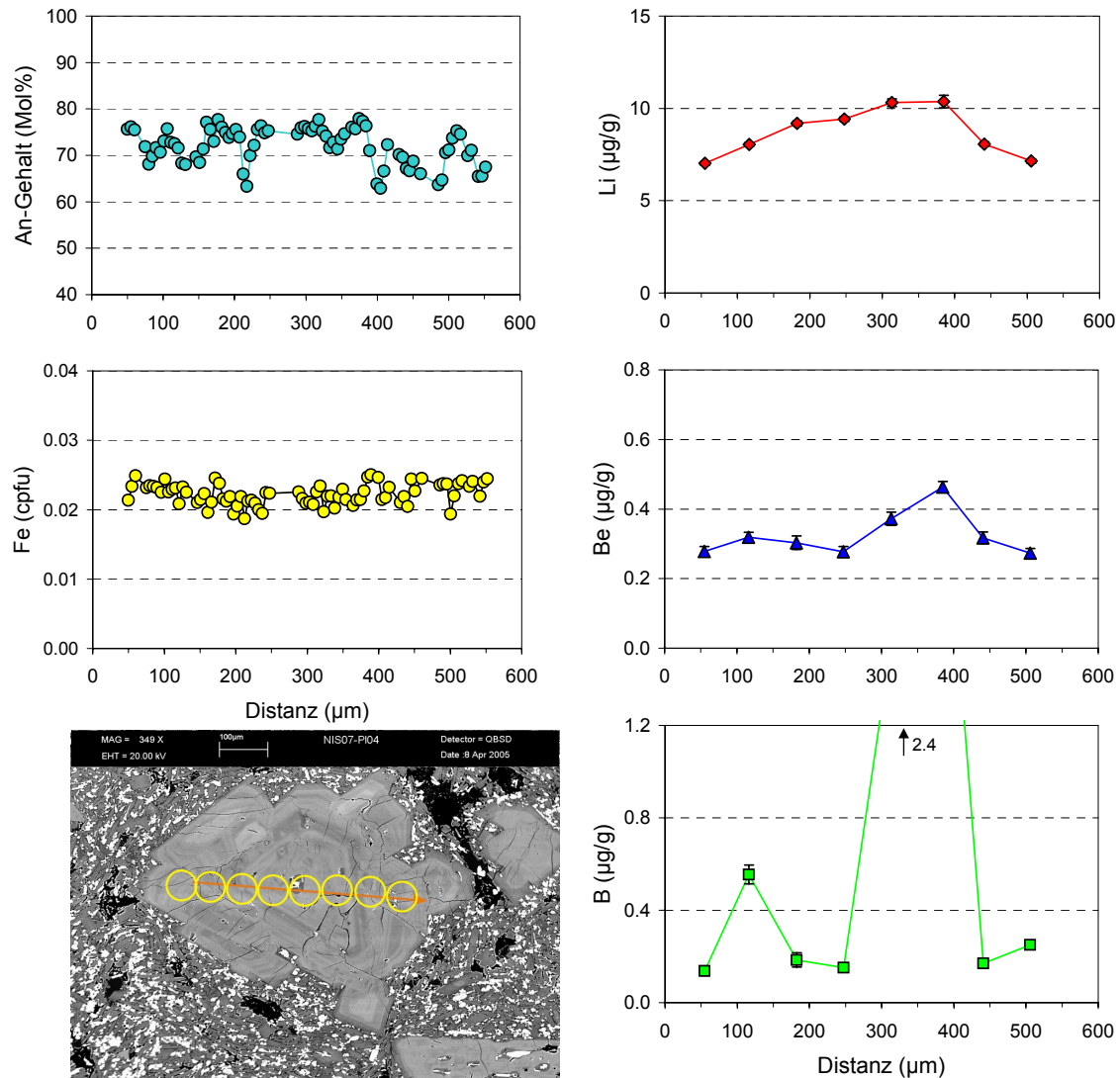


**Abb. 4.9.** Plagioklas NIS04-Pl6 (LDL) ist von Kern zu Zwischenzone im An-Gehalt invers zonierte, mit abfallenden An-Werte im Rand (Typ 4a und Typ 3c). Die Fe-Gehalte steigen zum Rand hin an. Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-, und Be-Gehalte variieren unsystematisch.

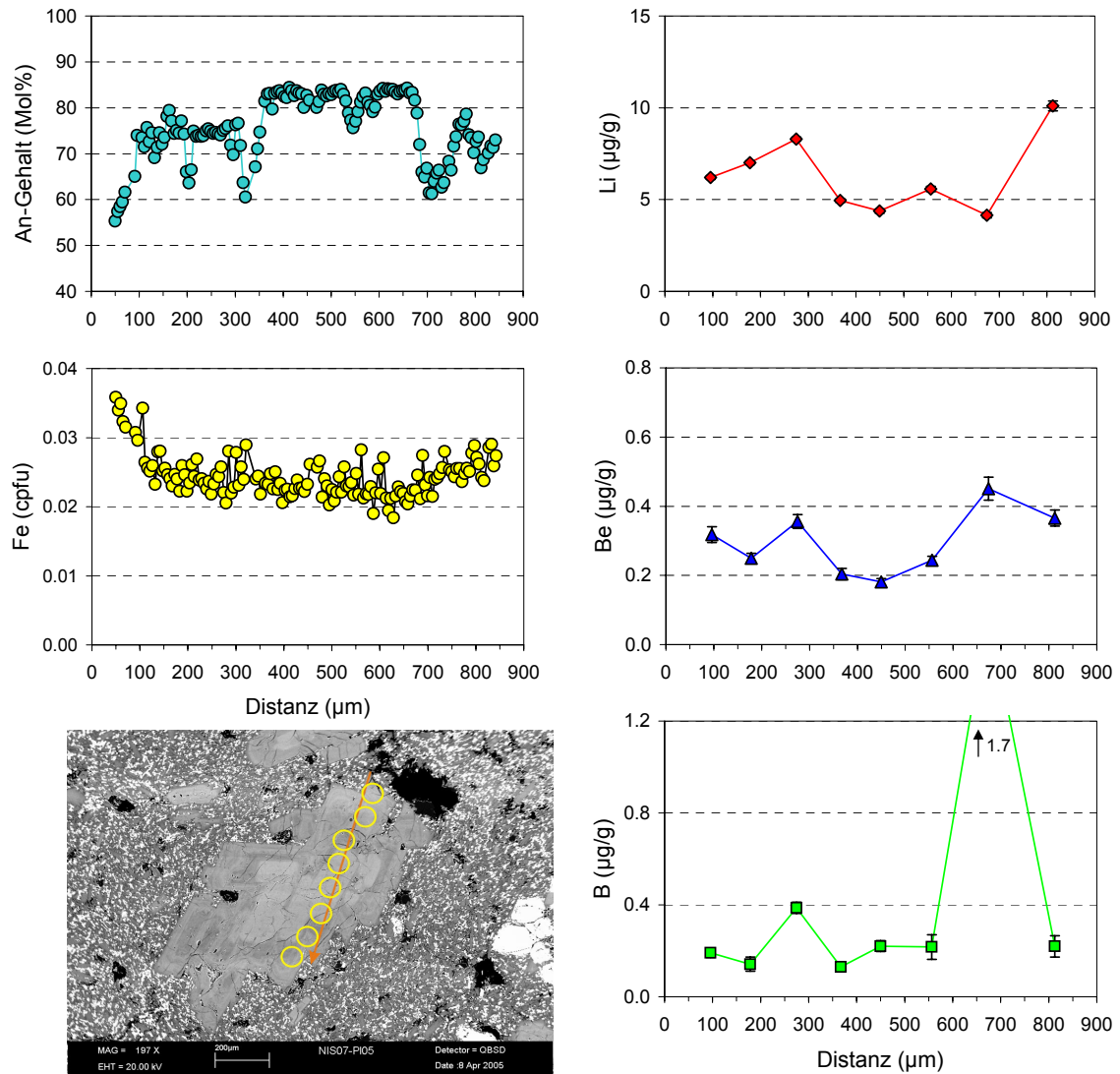
**Middle andesitic lavas (MAL)** Die Plagioklase Pl1, Pl3 und Pl5 mit einem oszillierend zonierten Rand und einem eher wolkigen Kern (Mischtypen aus Typ1 und Typ2b) zeigen keine klaren Beziehungen zwischen dem An-Gehalt und den Gehalten an Li, Be und B (Abb. 4.10, Abb. 4.12, Abb. C.4). Es kann aber eine deutliche Tendenz zu niedrigen Li-Gehalten im Plagioklas-Kern (verbunden mit eher hohen An-Gehalten) festgestellt werden. Bei Plagioklas Pl5 (Abb. 4.12) ist dies am stärksten ausgeprägt, zusätzlich sinken seine Be-Gehalte im Kern stark ab. Plagioklas Pl5 unterscheidet sich von den anderen beiden Plagioklasen der MAL, durch eine schmale Zwischenzone, in welcher der An-Gehalt abfällt und danach wieder leicht ansteigt. Zusätzlich ist dieser Plagioklas (Pl5) von einem Rand mit noch niedrigeren An-Werten umgeben. Bei Plagioklas Pl2 (Abb. C.3), der nur einen sehr schmalen oszillierend zonierten Rand hat, ist keiner dieser Trends zu beobachten. Die Konzentrationen der drei Elemente betragen in diesen Plagioklasen (Pl1, Pl3 und Pl5) für Li 3-10  $\mu\text{g/g}$ , für Be 0.2-0.4  $\mu\text{g/g}$  und für B 0.1-0.5  $\mu\text{g/g}$ . Plagioklas Pl4 (Typ 2b) mit ungestörter feiner oszillierender Zonierung hingegen hat höhere Li- (9-11  $\mu\text{g/g}$ ) und Be-Gehalte (0.1-0.5  $\mu\text{g/g}$ ) im Kern, die zum Rand hin abfallen (Abb. 4.11). Bor (0.3-0.5  $\mu\text{g/g}$ ) verhält sich unsystematisch. Der invers zonierte Plagioklas Pl6 (Abb. 4.13) hat eine Tendenz zu höheren Gehalten an Li (4-6  $\mu\text{g/g}$ ) und Be (0.2-0.4  $\mu\text{g/g}$ ) im Kern und Rand, verbunden mit niedrigen An-Gehalten. Die Gehalte in der Zwischenzone, mit höheren An-Gehalten, sind etwas niedriger (Li: 3  $\mu\text{g/g}$  und Be: 0.15  $\mu\text{g/g}$ ). Bor variiert zwischen 0.1 und 0.8  $\mu\text{g/g}$ .



**Abb. 4.10.** Plagioklas NIS07-P11(MAL) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2b). Im BSE-Bild ist die Oszillation im Rand gut zu erkennen, während der Kern eher schlierig wirkt und viele Schmelzeinschlüsse enthält. Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte sind im Plagioklaskern tendenziell niedriger.

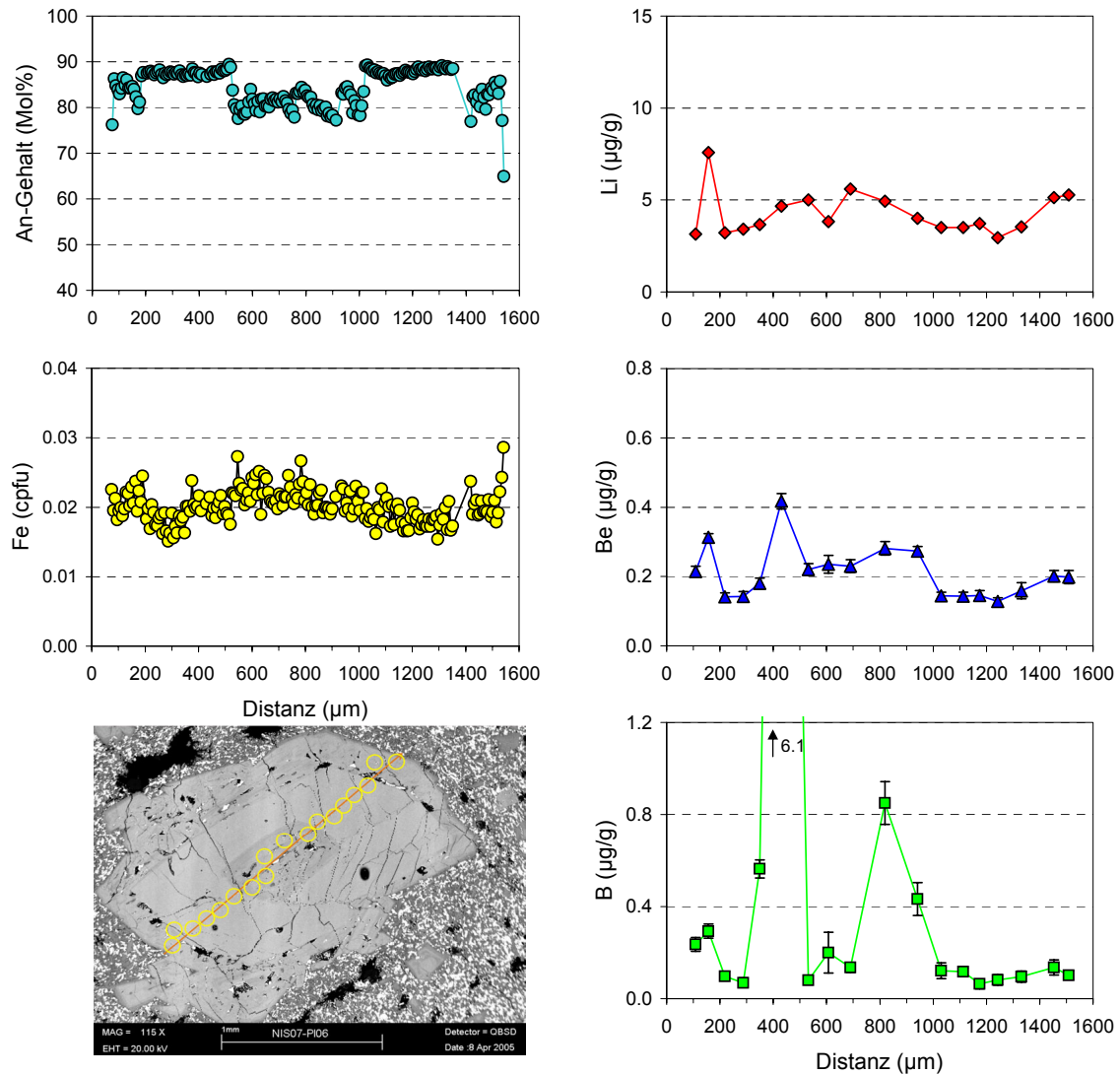


**Abb. 4.11.** Plagioklas NIS07-Pl4b (MAL) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ2a), was auch im BSE-Bild deutlich zu erkennen ist. Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte nehmen vom Kern zum Rand langsam ab.



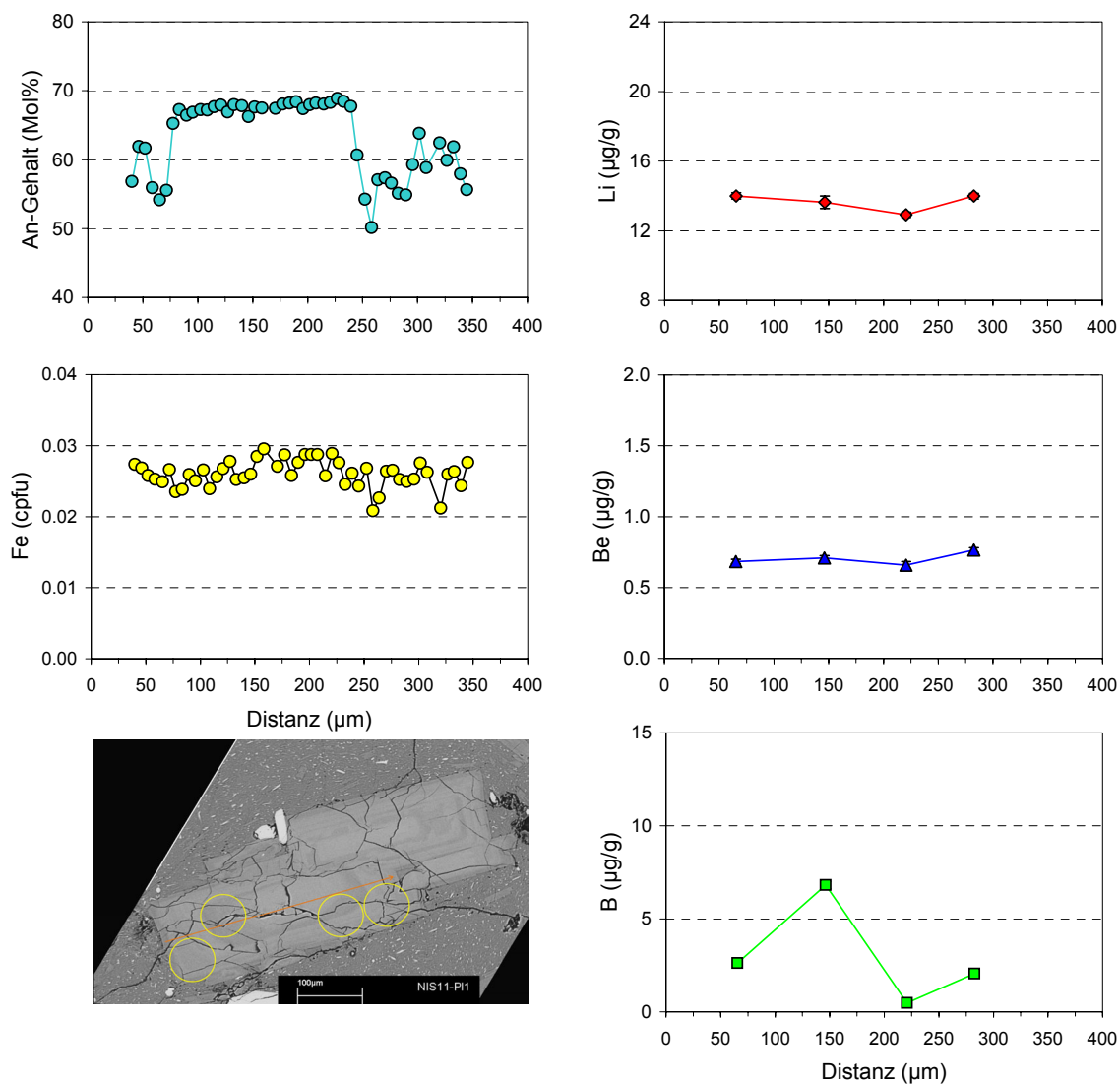
**Abb. 4.12.** Plagioklas NIS07-PI5 (MAL) ist im An-Gehalt oszillierend bis normal zoniert (Typ 2b und Typ1). Die Fe-Gehalte steigen zum Rand hin an. Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-, und Be-Gehalte sind im Anorthit reicheren Kern niedriger als im Randbereich.



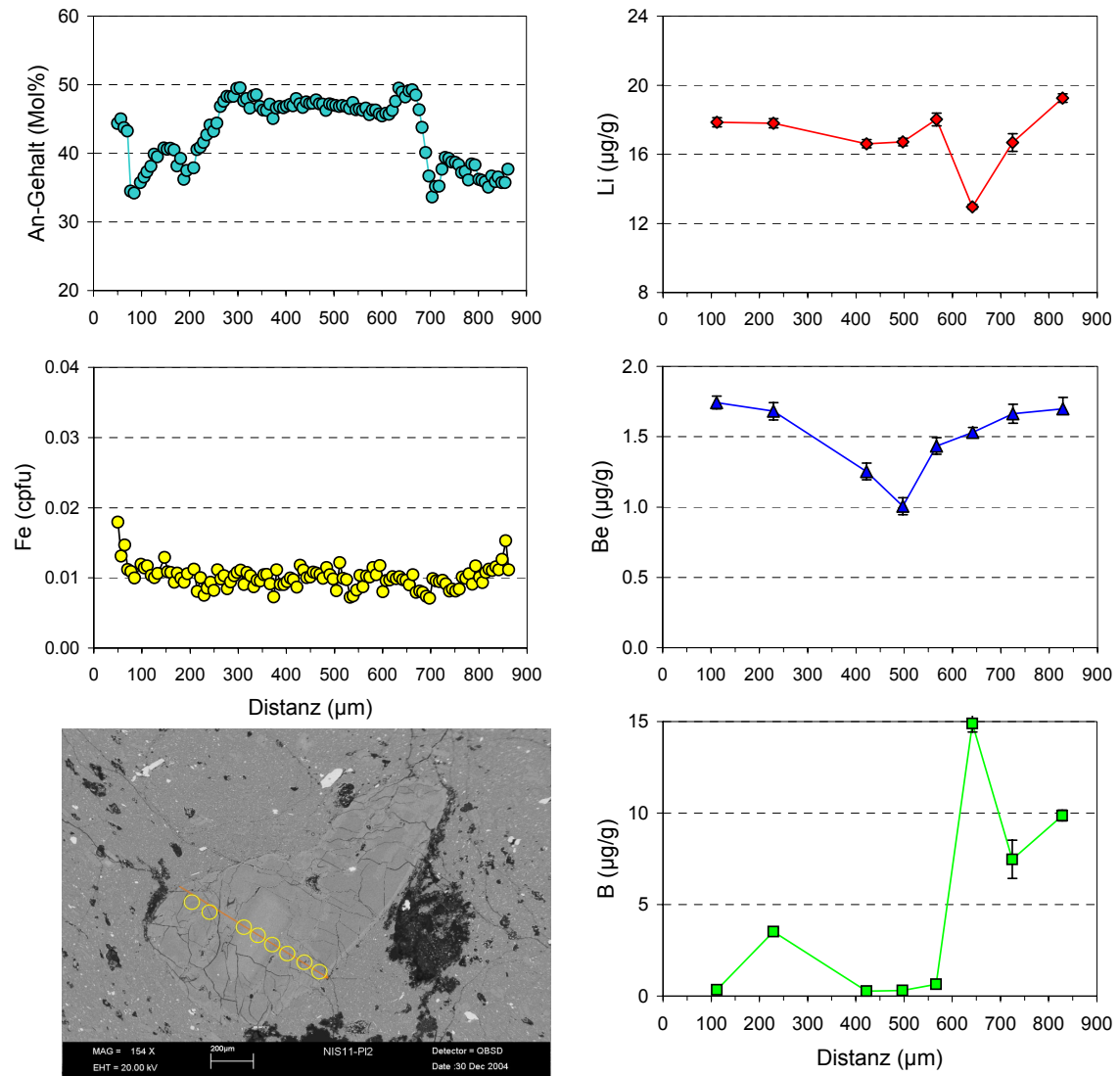


**Abb. 4.13.** Plagioklas NIS07-Pl6 (MAL) ist von Kern zur mittleren Zone invers zoniert (Typ 4a). Die Ränder liegen im An-Gehalt etwas höher als der Kern und niedriger als die Mittelzone. Die Fe-Gehalte sinken in der inneren Randzone tendenziell ab. Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li- und Be-Gehalte haben die Tendenz zu niedrigeren Konzentrationen in der Anorthit-reicheren Zwischenzone.

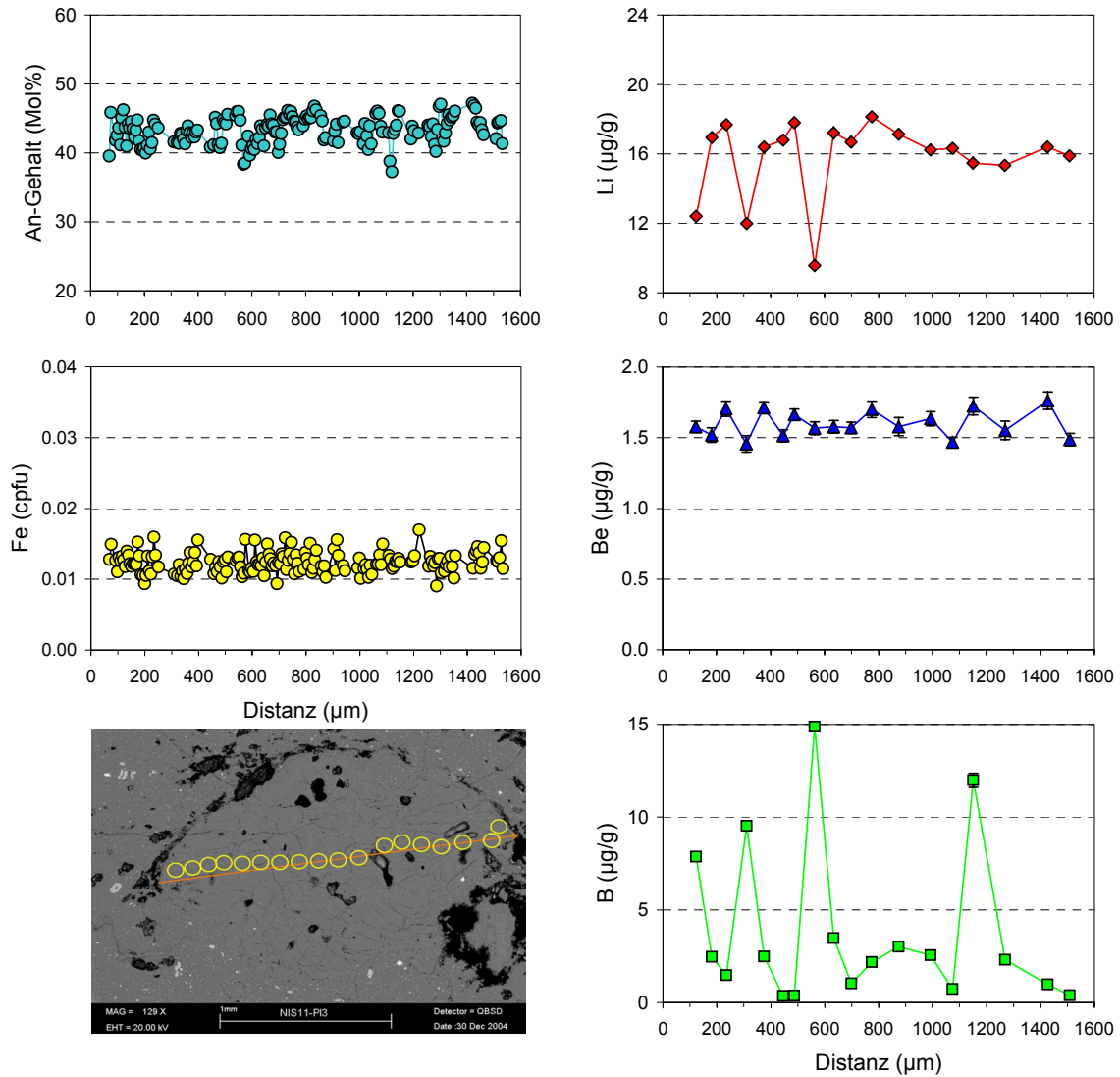
**Middle rhyolitic lava** Bei dem fleckigen Plagioklas Pl7 (Mischform aus Typ 3b und 3c) ist deutlich zu erkennen, dass hohe An-Gehalte (80 Mol%) mit niedrigen Gehalten an Li (9-12  $\mu\text{g/g}$ ) und niedrige An-Werte (45 Mol%) mit höheren Gehalten an Li (13-21  $\mu\text{g/g}$ ) verbunden sind (Abb. 4.18, Abb. C.8). Bei Beryllium (0.4  $\mu\text{g/g}$ , 1  $\mu\text{g/g}$ ) ist dies in schwächerer Form zu beobachten. Die B-Gehalte variieren zwischen 0.4 und 5  $\mu\text{g/g}$ . Der oszillierend zonierte Plagioklas Pl1 (Mischung aus Typ 1 und Typ2b) hat einen Kern mit hohem An-Gehalt, dessen Profile sehr flach sind. Die Gehalten der drei leichten Elemente betragen für Li: 13-14  $\mu\text{g/g}$ , Be: 0.6  $\mu\text{g/g}$  und B: 0.5-6  $\mu\text{g/g}$  (Abb. 4.14). Bei Plagioklas Pl3 (Abb. 4.16) mit engeren Oszillationen (Typ 2a), die im BSE-Bild nicht klar zu erkennen sind, betragen die Werte von Li: 15-18  $\mu\text{g/g}$ , die von Be 1.4-1.7  $\mu\text{g/g}$  und B 0.4-4  $\mu\text{g/g}$ . Es sind 3 Ausreißer bei den Li- und B-Gehalten zu erkennen, bei denen wahrscheinlich Schmelzeinschlüsse mit gemessen wurden. Die Plagioklase Pl2 (Abb. 4.15, Abb. C.6, Mischung aus Typ 1 und Typ 2b), und Pl5 (Typ 3a bis 3b) haben leicht höhere Gehalte an Li: 13-19  $\mu\text{g/g}$ , Be: 1-2  $\mu\text{g/g}$ , B: 0.2-5  $\mu\text{g/g}$  und zeigen vereinzelt die Tendenz zu niedrigen Li-Gehalten verbunden mit Peaks im An-Gehalt.



**Abb. 4.14.** Plagioklas NIS11-P11 (MRL) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2a). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li- und Be-Gehalte variieren kaum.

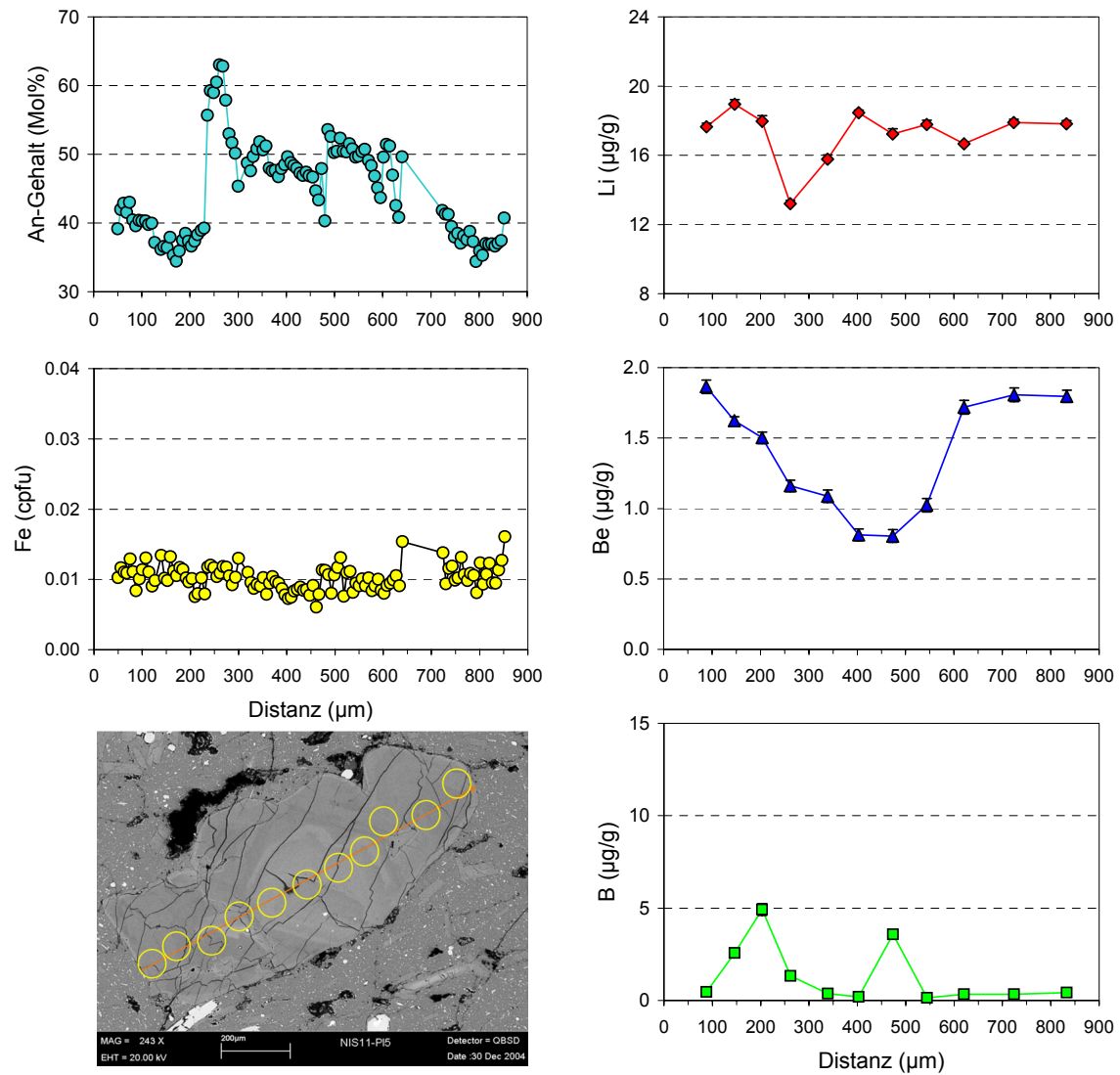


**Abb. 4.15.** Plagioklas NIS11-Pl2a (MRL) ist im An-Gehalt oszillierend bis normal zoniert (Typ 2b und Typ1). Die Fe-Gehalte steigen tendenziell zum Rand hin an. Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-, Be und B-Profile sind unsystematisch.

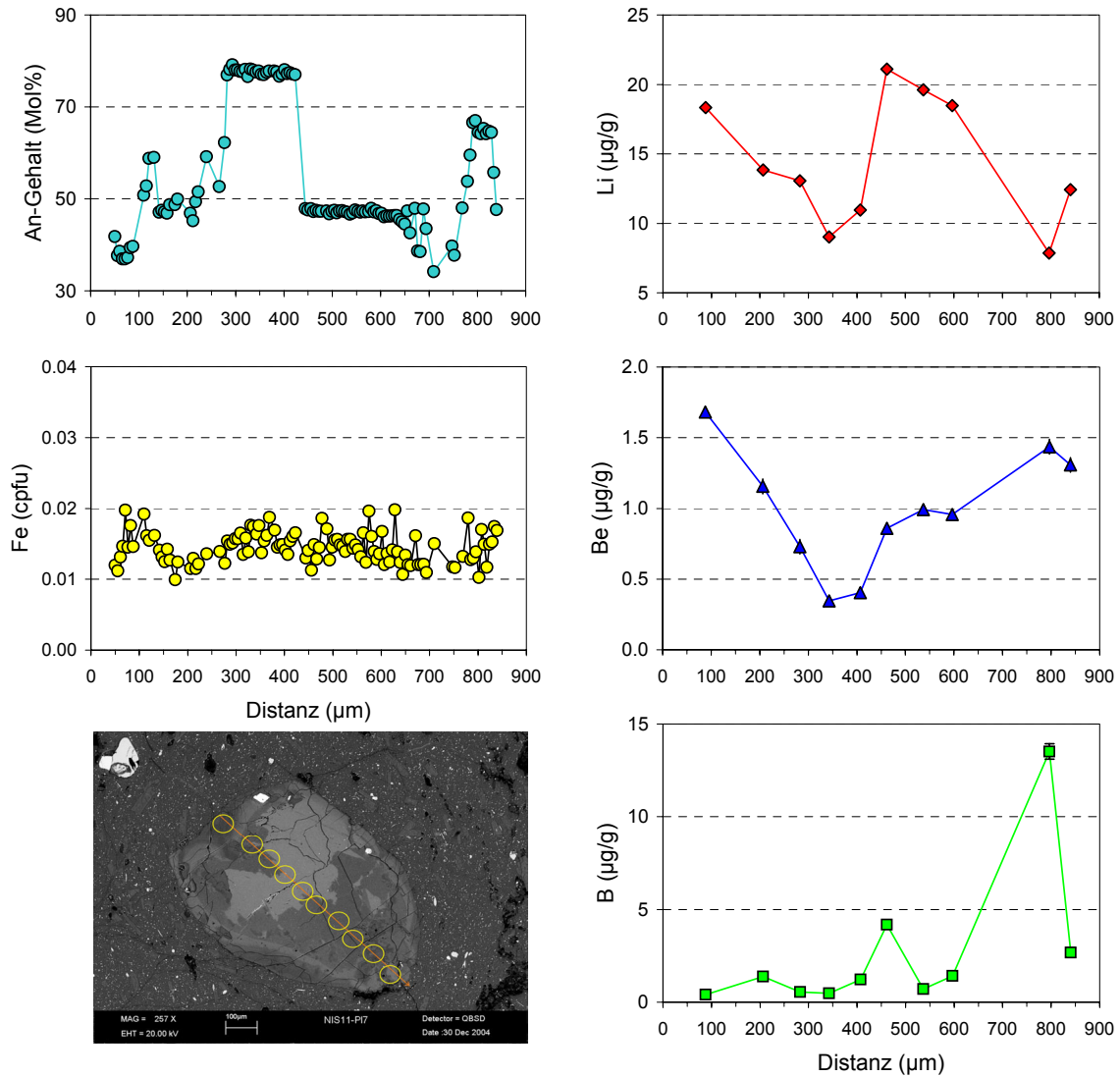


**Abb. 4.16.** Plagioklas NIS11-P13 (MRL) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2a). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li- und Be-Konzentrationen sind, abgesehen von 3 Messpunkten im Li-Gehalt und 4 Meßpunkten im B-Gehalt, relativ homogen. Die drei Ausreißer im Li-Gehalt, die gleichzeitig mit erhöhten B-Gehalten auftreten, sind wahrscheinlich auf nahe liegende Schmelzeinschlüsse zurück zu führen.



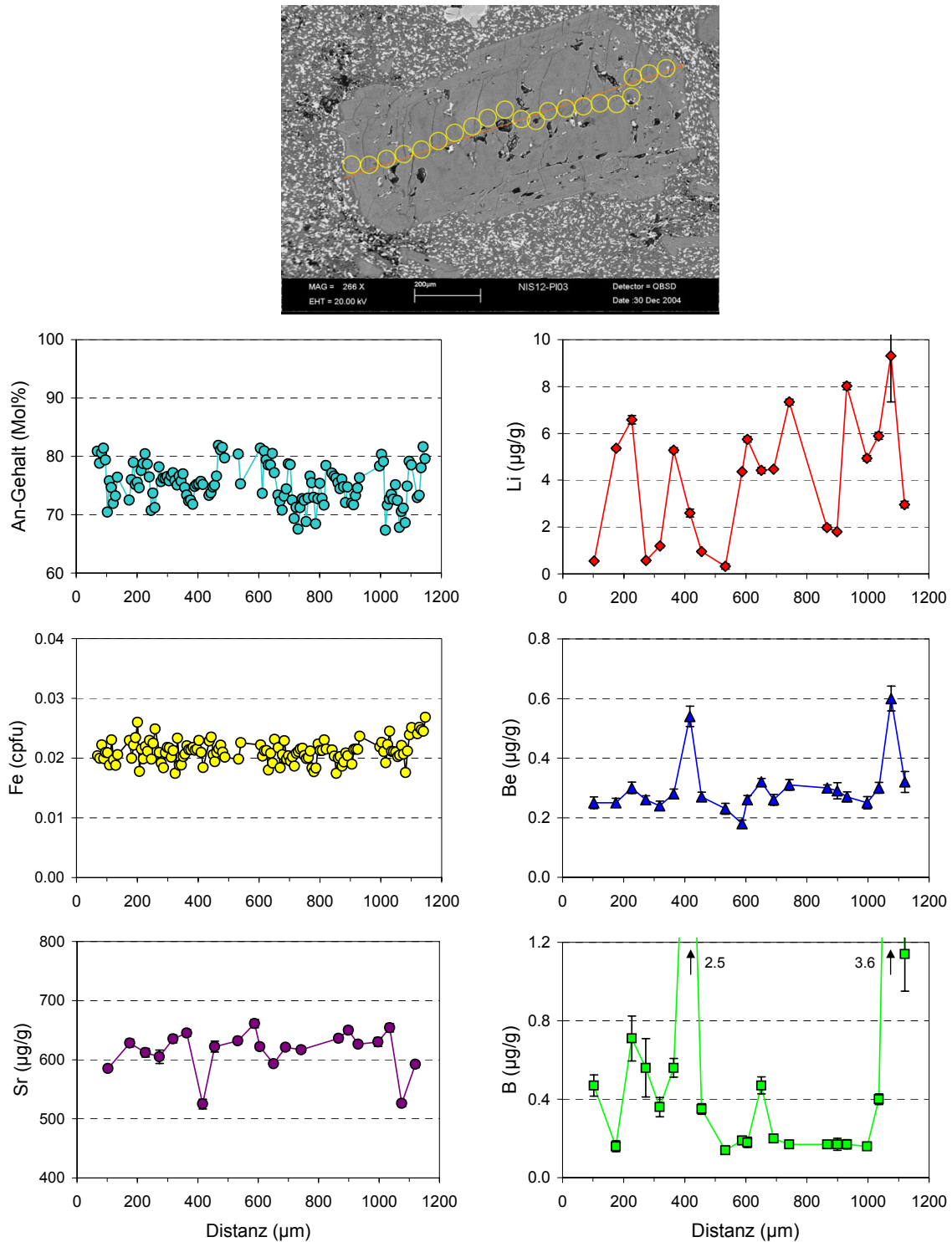


**Abb. 4.17.** Plagioklas NIS11-PI5a (MRL) ist im An-Gehalt oszillierend bis normal zoniert (Typ 2b und Typ1). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Be-Gehalte sind im Plagioklaskern, mit höheren An-Gehalt, deutlich niedriger und nehmen zum Rand hin stetig zu. Im Bereich mit dem höchsten An-Gehalt ( $\text{An}_{60}$ ) ist die Li-Konzentration am niedrigsten.

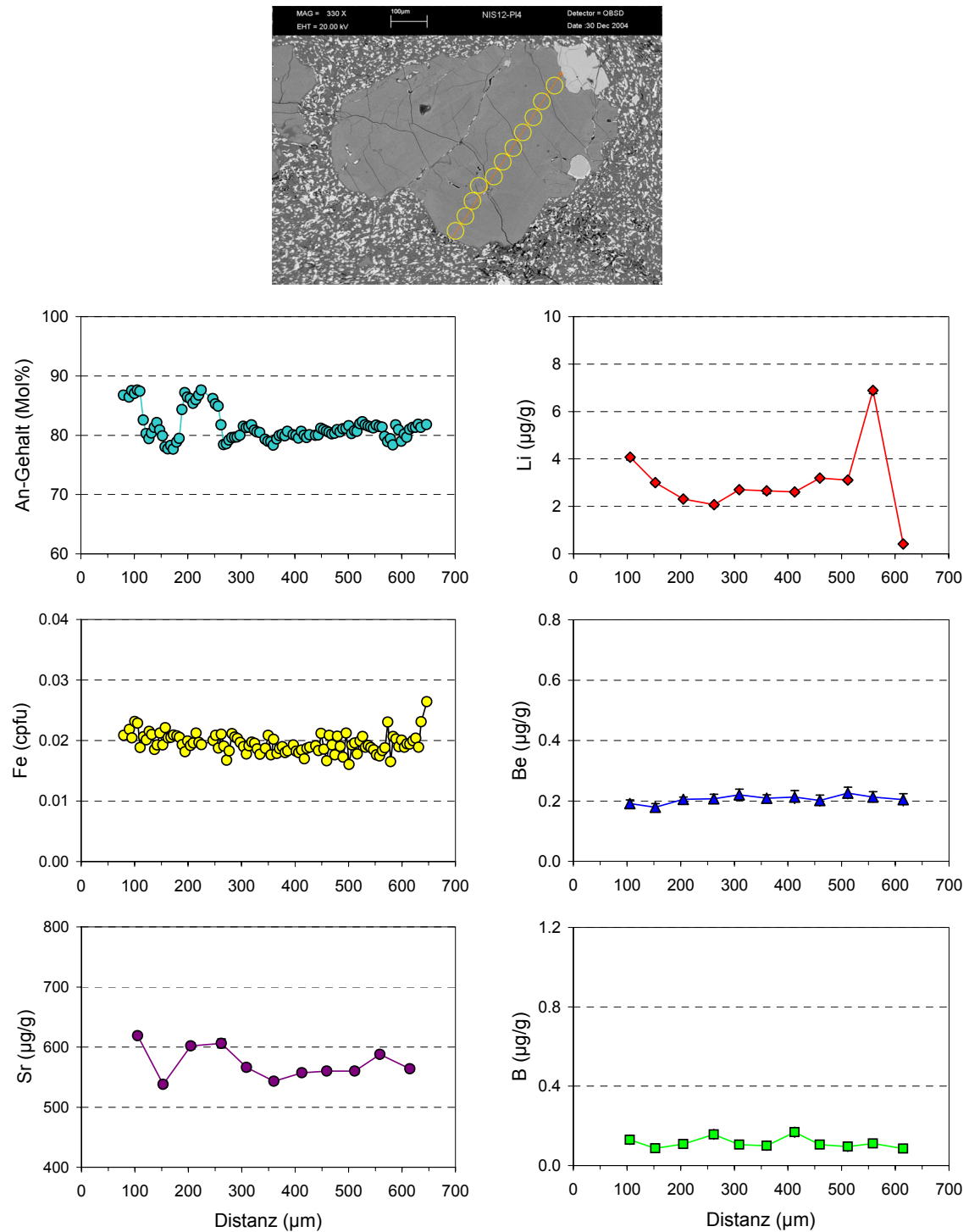


**Abb. 4.18.** Plagioklas NIS11-P17b (MRL) ist sehr fleckig und inhomogen im An-Gehalt zoniert (Typ 3b-3c). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li- und Be-Gehalte sind in Bereichen mit hohem An-Gehalt am niedrigsten. Die Be-Gehalte nehmen zum Rand hin zu. Die Li-Gehalte sind in einem Bereich mit relativ homogenem niedrigem An-Gehalt ( $An_{49}$ ) am höchsten.

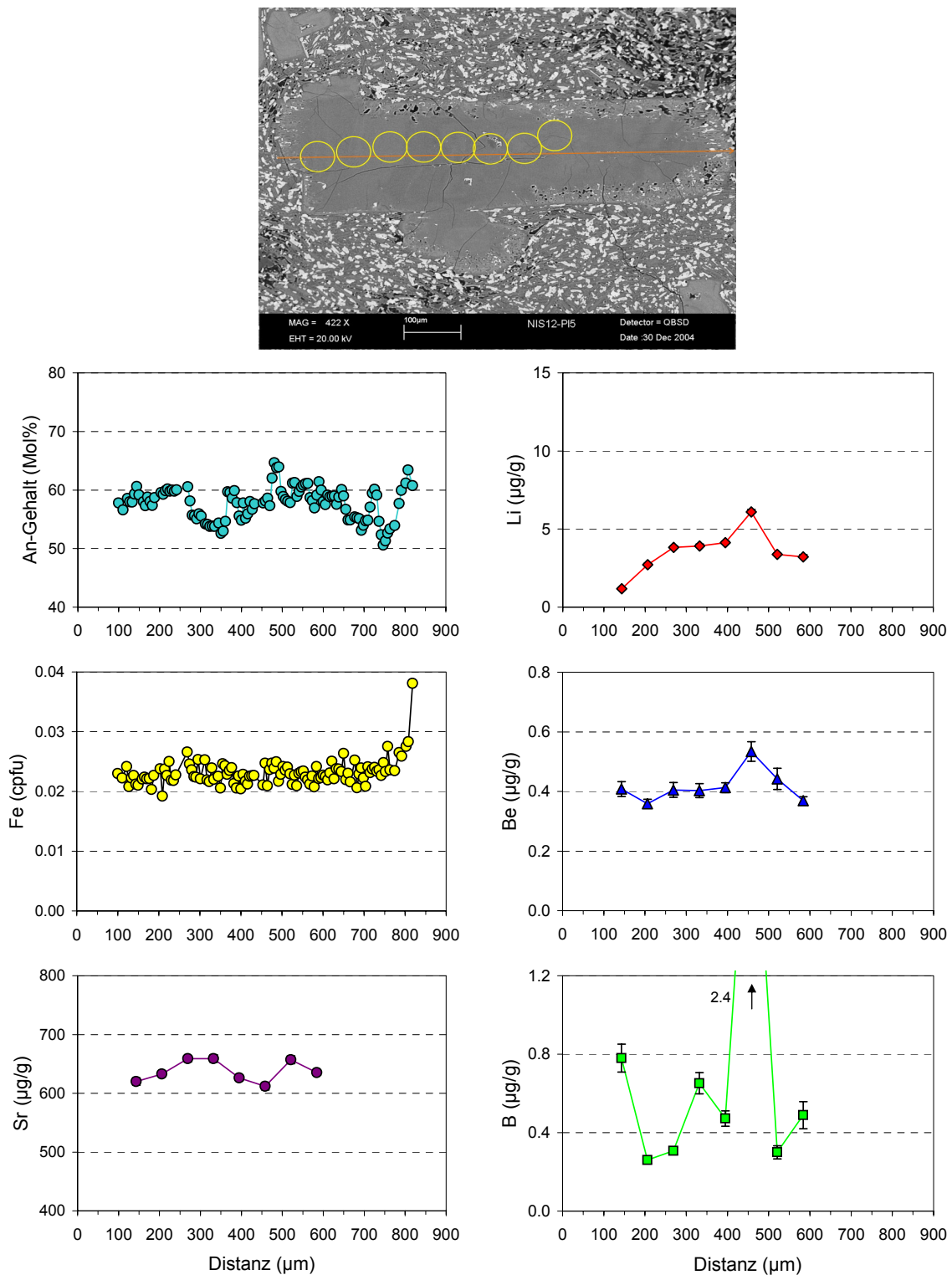
**Upper andesitic lavas (UAL)** Bei den UAL werden 3 Proben unterschieden, die unterschiedliche Plagioklas-Populationen enthalten. Bei Probe NIS12 sind alle Plagioklase oszillierend zoniert, allerdings bei unterschiedlichen An-Gehalten. Die Gehalte der Spurenelemente betragen Li: 1-8  $\mu\text{g/g}$ , Be: 0.2-0.6  $\mu\text{g/g}$  und B: 0.2-0.8  $\mu\text{g/g}$ . Es ist keine richtige Systematik zu erkennen (Abb. C.9, Abb. C.10). In Bereichen von Schmelzeinschlüssen sind auch hier die Gehalte an Bor deutlich erhöht. Die Li-Gehalte von Plagioklas Pl3 (Abb. 4.19) variieren ebenfalls stark. Plagioklas Pl5 (Abb. 4.21), dessen Messreihe leider nicht komplett abgeschlossen wurde, hat einen resorbierten Rand. Seine Li-Werte sind tendenziell tiefer und die Be-Gehalte höher gegenüber den anderen Plagioklasen. Plagioklas Pl4 (Abb. 4.20) zeigt keine Variation in den Be- und B-Gehalten, aber einen bogenförmigen Anstieg in den Li-Konzentrationen von Kern zum Rand hin. Auffällig ist der abrupte Abfall des letzten Messpunktes von Li (von 7 auf 0.5  $\mu\text{g/g}$ ). Bei diesem Messpunkt wurde eventuell ein Klinopyroxen überlappend mit gemessen. Die Absolutgehalte von Li (12-13  $\mu\text{g/g}$ ), Be (0.7-0.9  $\mu\text{g/g}$ ) und B (0.3-0.5  $\mu\text{g/g}$ ) von Pl6 (Abb. 4.22) sind etwas höher und die Li-Gehalte sinken in den äußeren Messpunkten deutlich von 12 auf 4  $\mu\text{g/g}$  ab. Dieser Plagioklas hat niedrigere An-Gehalte gegenüber den andern Plagioklasen. In dieser Probe wurden zusätzlich die Gehalte von Strontium bestimmt. Die Konzentrationen schwanken zwischen 500 und 660  $\mu\text{g/g}$ . Nur Pl6 hat höhere Sr-Gehalte mit 800 bis 830  $\mu\text{g/g}$ . NIS14 enthält vorwiegend oszillierend zonierte Plagioklase mit einem ähnlichen An-Gehalt. Die Gehalte an Li, Be und B betragen Li: 10-17  $\mu\text{g/g}$ , Be: 0.3-0.5  $\mu\text{g/g}$  und B: 0.2-0.4  $\mu\text{g/g}$  (Abb. 4.24, Abb. C.12, Abb. C.13). Eine schwache Tendenz zu niedrigeren Li-Konzentrationen im Kern ist zu beobachten. Pl5 (Abb. 4.25) hat etwas geringere An-Gehalte, aber höhere Gehalte an Li (15-27  $\mu\text{g/g}$ ), Be (0.4-0.7  $\mu\text{g/g}$ ) und B (0.2-0.8  $\mu\text{g/g}$ ). Dabei ist der Be-Gehalt im Kern höher als im Rand. Zusätzlich treten Plagioklase des Typs 4b (Abb. 4.23) mit niedrigen An- (40 Mol%) und hohen Li-Gehalten (30  $\mu\text{g/g}$ ) im Kern auf, gefolgt von einer Siebstruktur und einem Rand mit höherem An- (40-60 Mol%) und niedrigem Li-Gehalt (14-17  $\mu\text{g/g}$ ). Die Gehalte von Beryllium nehmen vom Kern zur Siebstruktur hin zu (1.3-1.9  $\mu\text{g/g}$ ) und fallen in der Siebstruktur und dem schmalen Rand wieder ab (1.7-0.8  $\mu\text{g/g}$ ). Bor verhält sich entgegengesetzt, mit niedrigen Gehalten im Kern (0.1-0.2  $\mu\text{g/g}$ ) und höheren Gehalten im Sieb- und Randbereich (4-12  $\mu\text{g/g}$ ), was auch mit dem erhöhten Anteil von Schmelze im Siebbereich und der schmalen Randmessung zusammenhängt. Die Sr-Konzentrationen der Typ 2b Plagioklase schwanken um 600-700  $\mu\text{g/g}$ , während die Plagioklase des Typs 4b höhere Sr-Werte von 1000  $\mu\text{g/g}$  im Kern haben, die zum Rand hin auf 400  $\mu\text{g/g}$  abfallen. Probe NIS15 enthält nur einen Plagioklas-Typ (Typ 2b), der nur über einen bestimmten An-Gehalt variiert (Abb. 4.26, Abb. 4.27, Abb. 4.28, Abb. C.14, Abb. C.15, Abb. C.43). Die Konzentrationen der drei Elemente betragen für Li: 4-8  $\mu\text{g/g}$ , für Be: 0.1-0.3  $\mu\text{g/g}$  und für B: 0.1-0.4  $\mu\text{g/g}$ . Pl6 (Abb. 4.28) hat höhere Li-Konzentrationen im Kern, die zum äußeren Rand hin abfallen. Diese Tendenz ist auch bei den anderen Plagioklasen zu beobachten (neben durch Schmelzeinschlüsse abweichenden Analysepunkte). Die Schmelzeinschlüsse haben niedrigere Li- und wesentlich höhere B-Gehalte. Die Li-Konzentrationen scheinen im Plagioklaskern leicht niedriger zu sein als im Bereich zwischen Kern und Rand. Der Li-Gehalt fällt schließlich in den äußeren Messpunkten deutlich ab. Plagioklas Pl3 (Abb. 4.26), der einen schmalen Rand mit einem deutlich niedrigeren An-Gehalt besitzt, zeigt etwas niedrigere Li-Werte (2-4  $\mu\text{g/g}$ ) als die anderen Plagioklase der Probe, hat aber tendenziell auch im Kern höhere Li-Gehalte.



**Abb. 4.19.** Plagioklas NIS12-PI3 (UAL) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2b). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte schwanken stark zwischen den einzelnen Messpunkten.

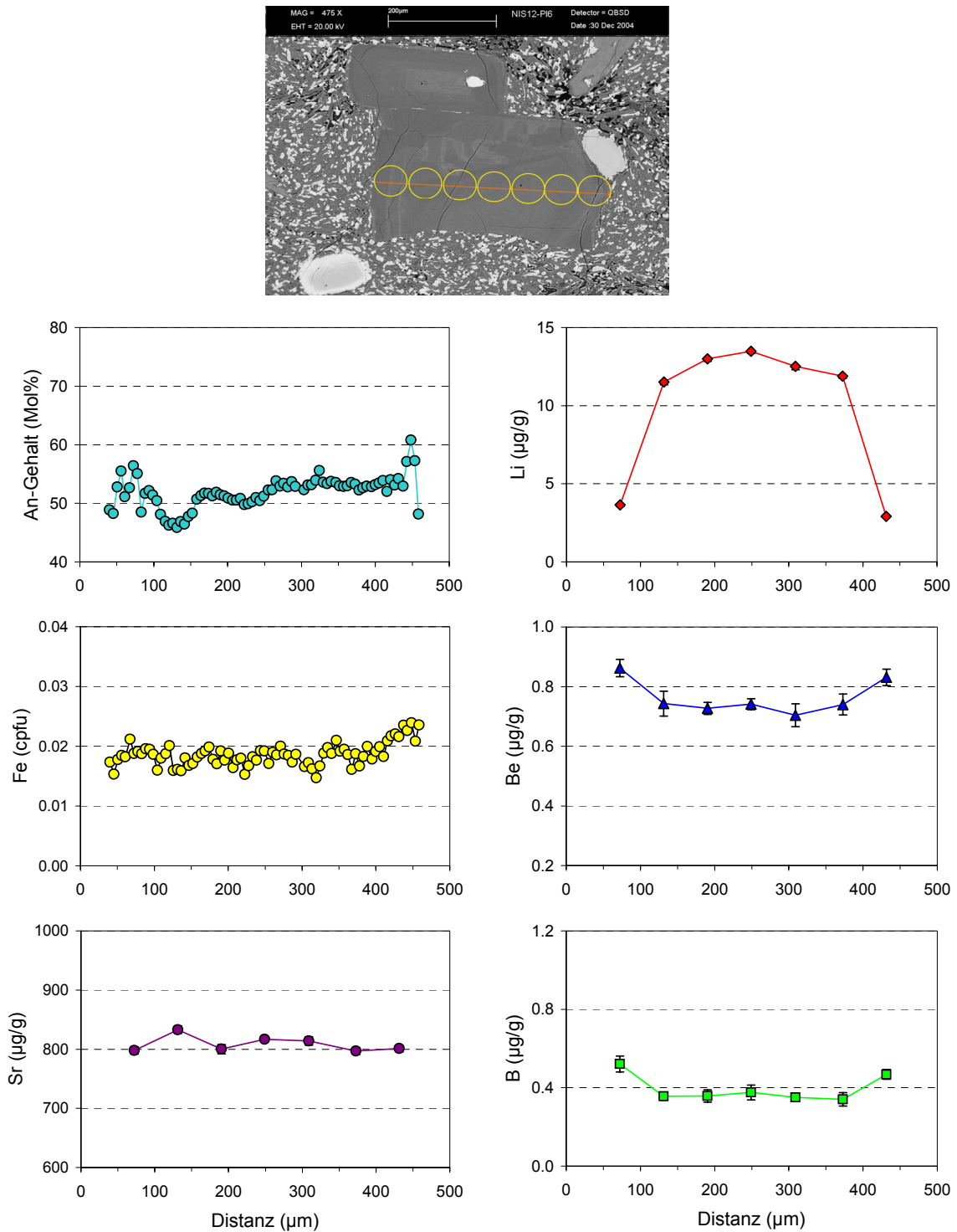


**Abb. 4.20.** Plagioklas NIS12-P14 (UAL) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2b). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte nehmen von Kern zum Rand hin zu, während die Be- und B-Gehalte kaum variieren. Die Sr-Profile zeichnen das An-Profil nach. Der abrupte Abfall des letzten Messpunktes in Li ist eventuell auf einen überlappend mit gemessenen Klinopyroxen zurückzuführen.

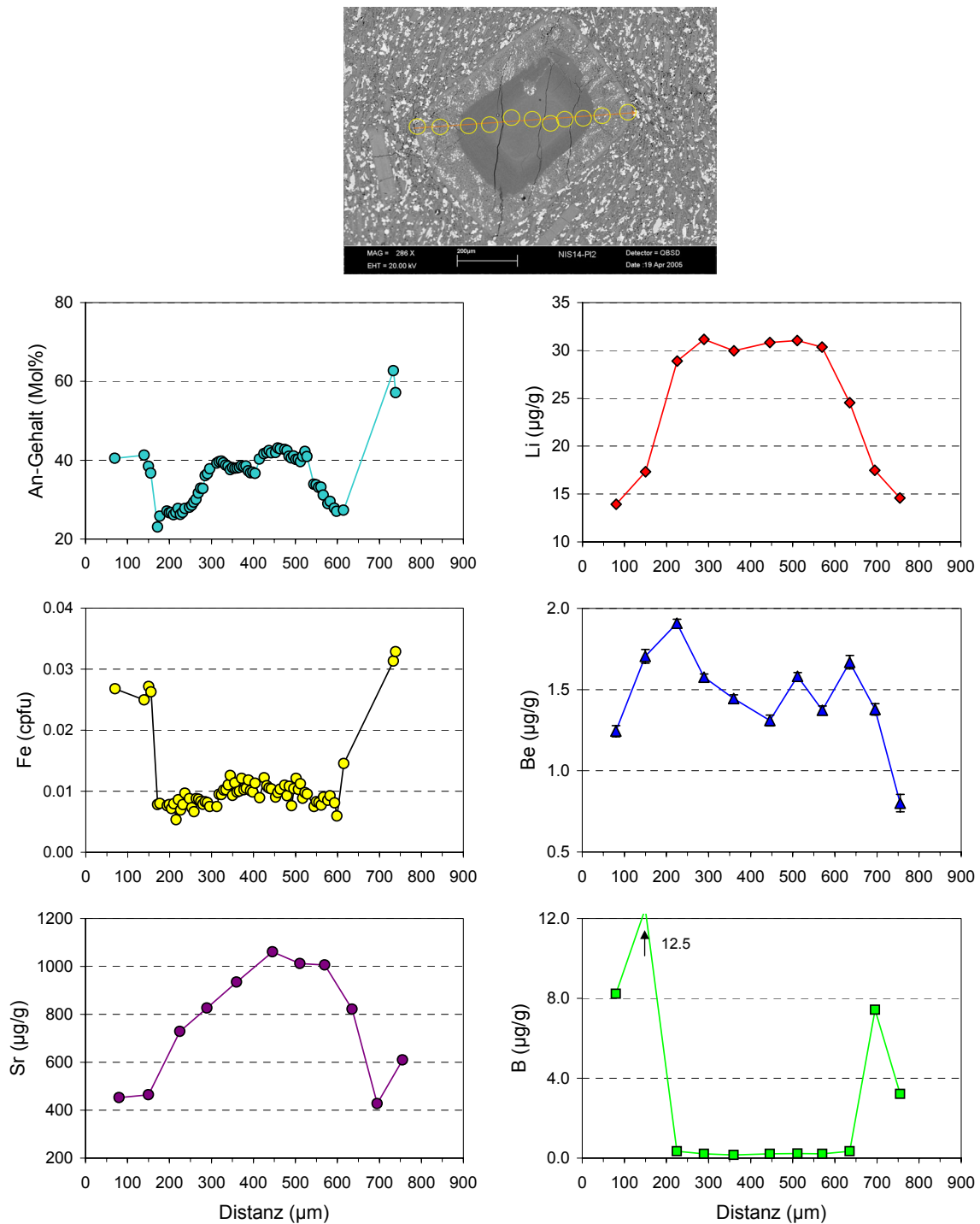


**Abb. 4.21.** Plagioklas NIS12-PI5 (UAL) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2b). Der Rand des Plagioklas ist teilweise resorbiert und dadurch siebartig. Das Li-, Be- und B-Profil konnte aus technischen Gründen nicht über den gesamten Plagioklas aufgenommen werden. Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte sind im Kern leicht erhöht.

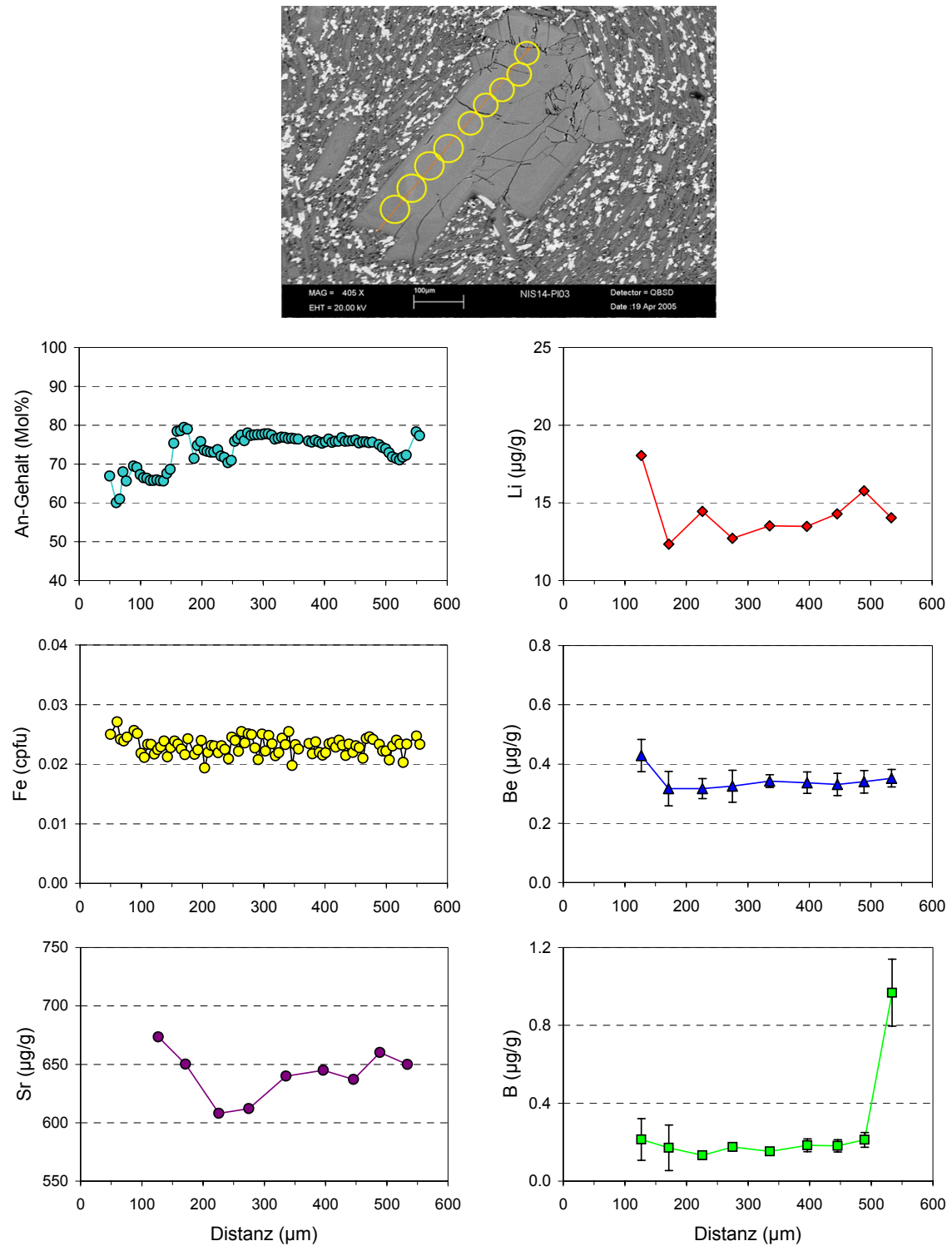




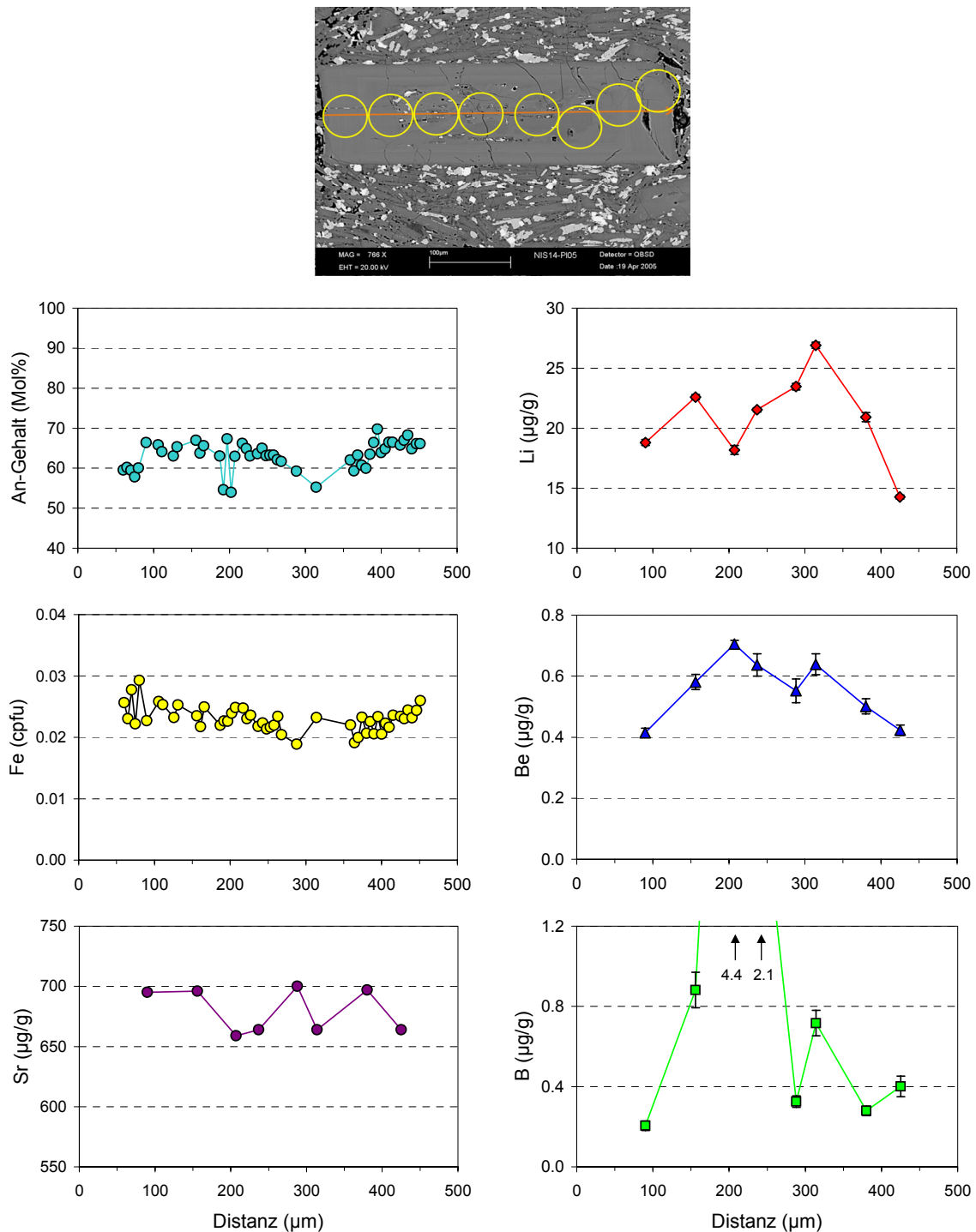
**Abb. 4.22.** Plagioklas NIS12-Pl6 (UAL) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2b). Die Zonierung ist im BSE-Bild eher schlierig. Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte sind im Kern deutlich höher als in den äußersten Messpunkten (bei relativ konstanten An-Gehalt). Die Be- und B-Gehalte sind im Kern etwas niedriger als im Rand.



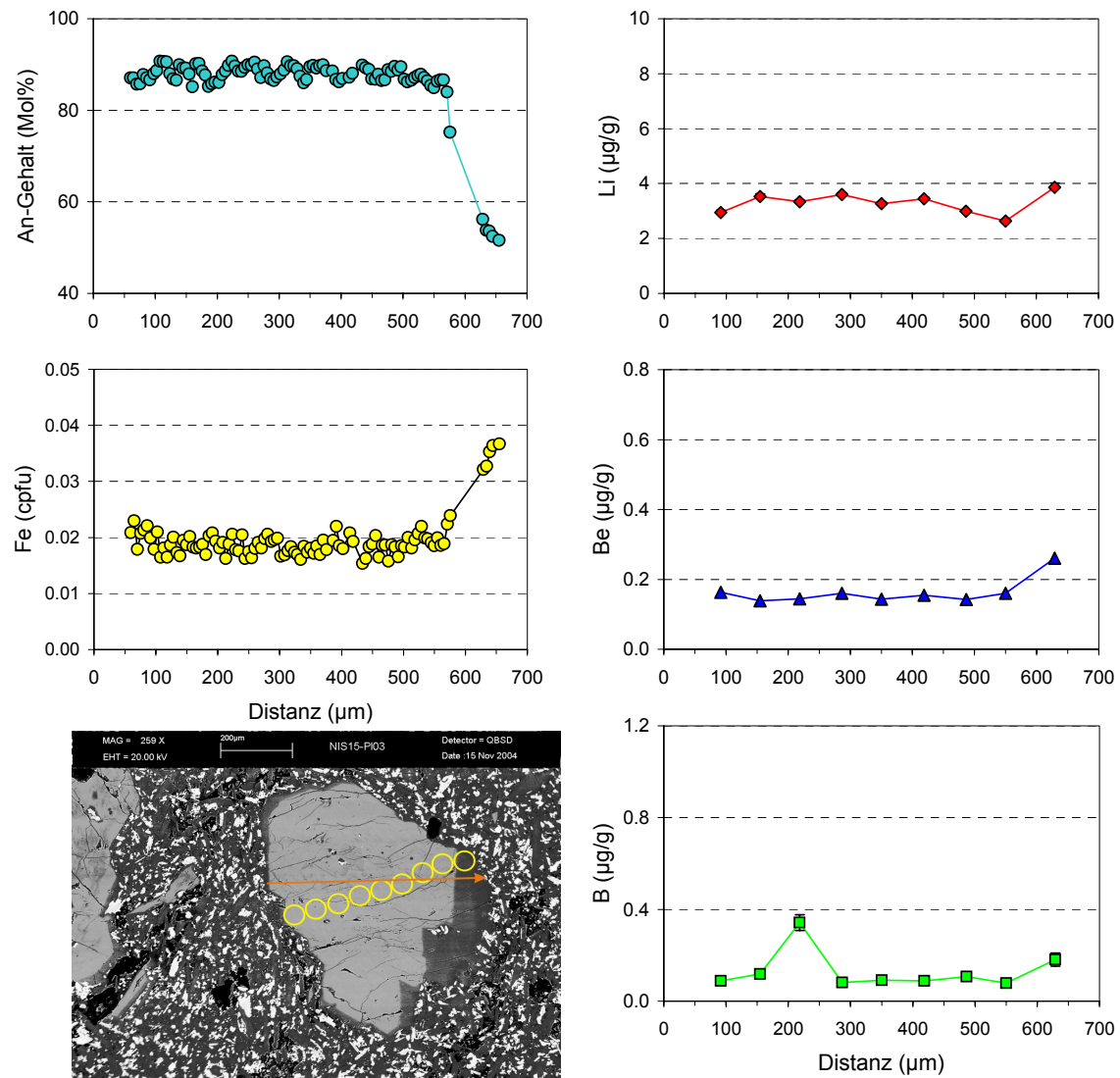
**Abb. 4.23.** Plagioklas NIS14-PI2 (UAL) ist im An-Gehalt invers zoniert (Typ 4b), mit höheren Werten im schmalen Randbereich und einer Siebstruktur in der Zwischenzone. Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li- und Sr-Gehalte sind im Kern deutlich höher als im schmalen Rand. Die Be- und B-Gehalte sind im Kern niedriger als in der Zwischenzone und im Fall von Bor auch niedriger als im Rand.



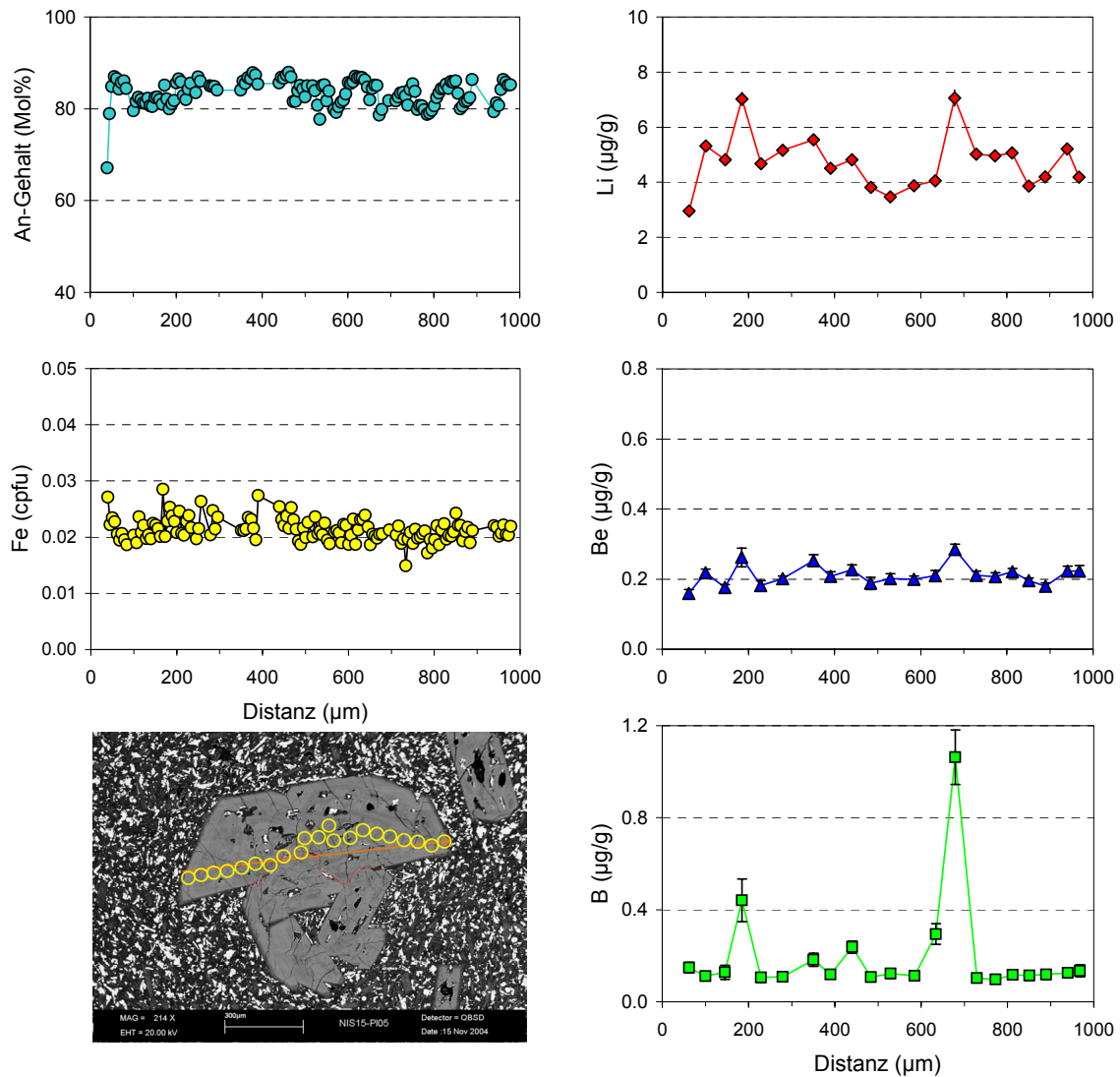
**Abb. 4.24.** Plagioklas NIS14-PI3 (UAL) ist im An-Gehalt normal bis oszillierend zoniert (Typ 1-2b) zoniert. Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-, Be-, B- und Sr-Gehalte sind im Kern tendenziell etwas niedriger als im Rand.



**Abb. 4.25.** Plagioklas NIS14-P15 (UAL) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2b). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li- und Be-Gehalte sind im Kern höher und fallen zum Rand hin ab (bei fast gleichem An-Gehalt). Der dritte Li-Messpunkt, der niedrigere Li-Konzentrationen zeigt, liegt in einer Zone mit Schmelzeinschlüssen und ist mit stark erhöhte B-Gehalte verbunden.

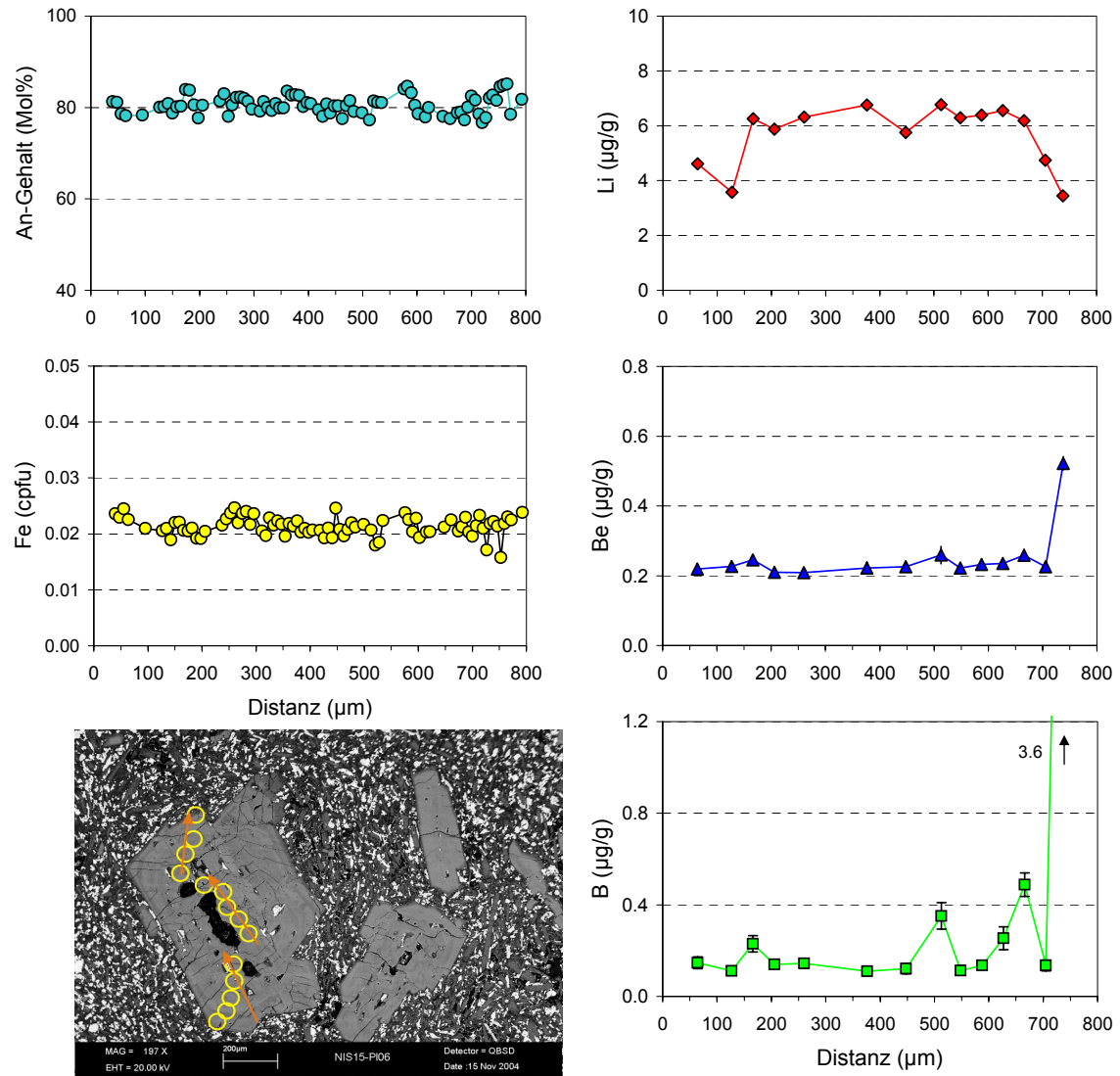


**Abb. 4.26.** Plagioklas NIS15-PI3 (UAL) ist im An-Gehalt oszillierend bis normal zoniert (Typ 2b-1) und fällt auf einer Seite im schmalen Randbereich stark ab ( $An_{51}$ ), was mit einer Erhöhung des Fe-Gehaltes. Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte sind etwas geringer gegenüber den anderen Plagioklasen der UAL und fallen zum Rand hin leicht ab, sind aber in dem einseitigen Rand mit niedrigerem An-Gehalt etwas erhöht. Die Be- und B-Gehalte sind ebenfalls im äußersten Rand mit  $An_{51}$  leicht erhöht.



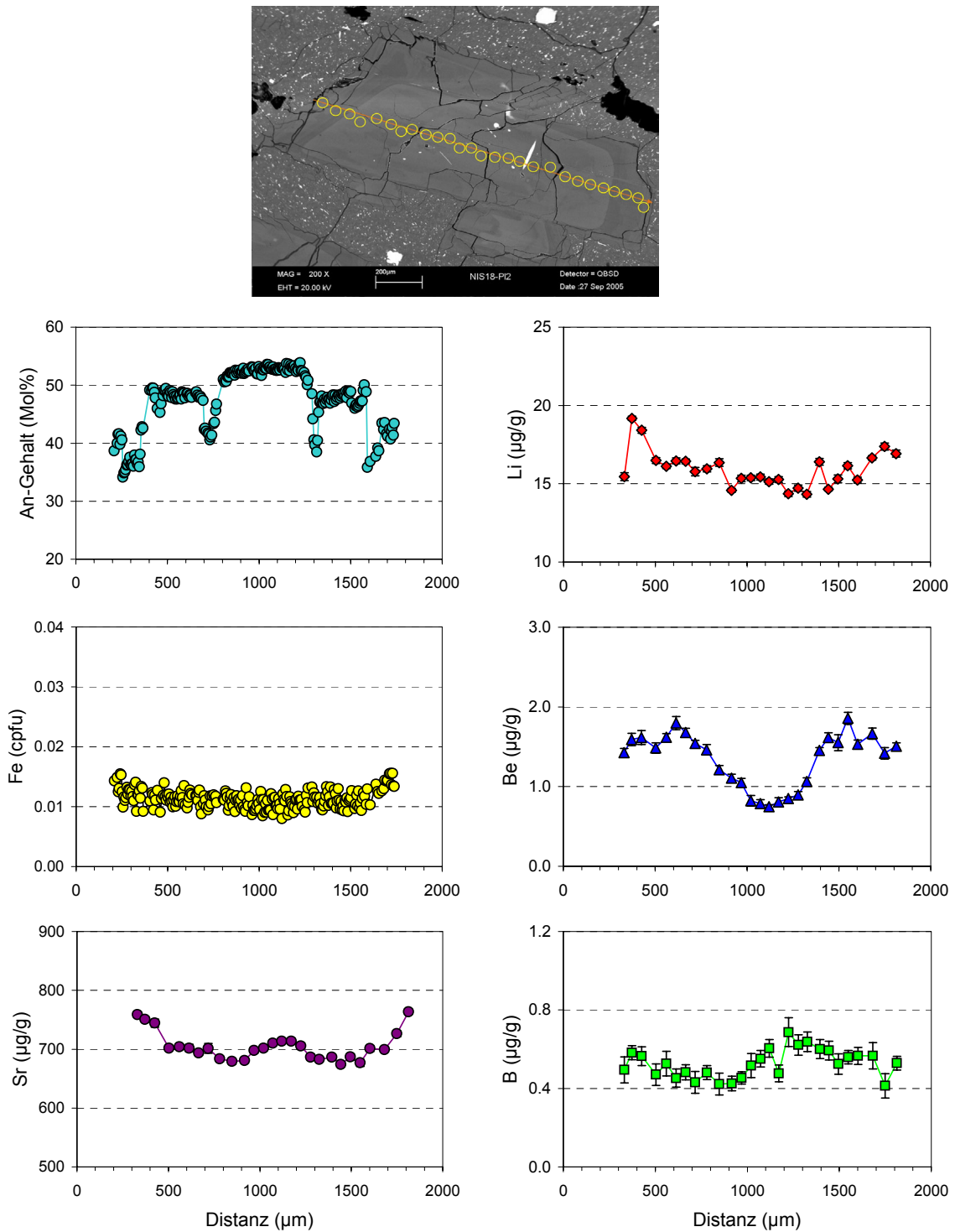
**Abb. 4.27.** Plagioklas NIS15-P15 (UAL) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2b). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte sind im Kern tendenziell niedriger als in der mittleren Zone und fallen in den äußersten Analysepunkten ab. Die zwei Analysepunkte mit höherem Li-Gehalt ( $7 \mu\text{g/g}$ ) sind mit erhöhten B-Gehalten verknüpft und hängen wahrscheinlich mit Schmelzeinschlüssen im Plagioklas zusammen.



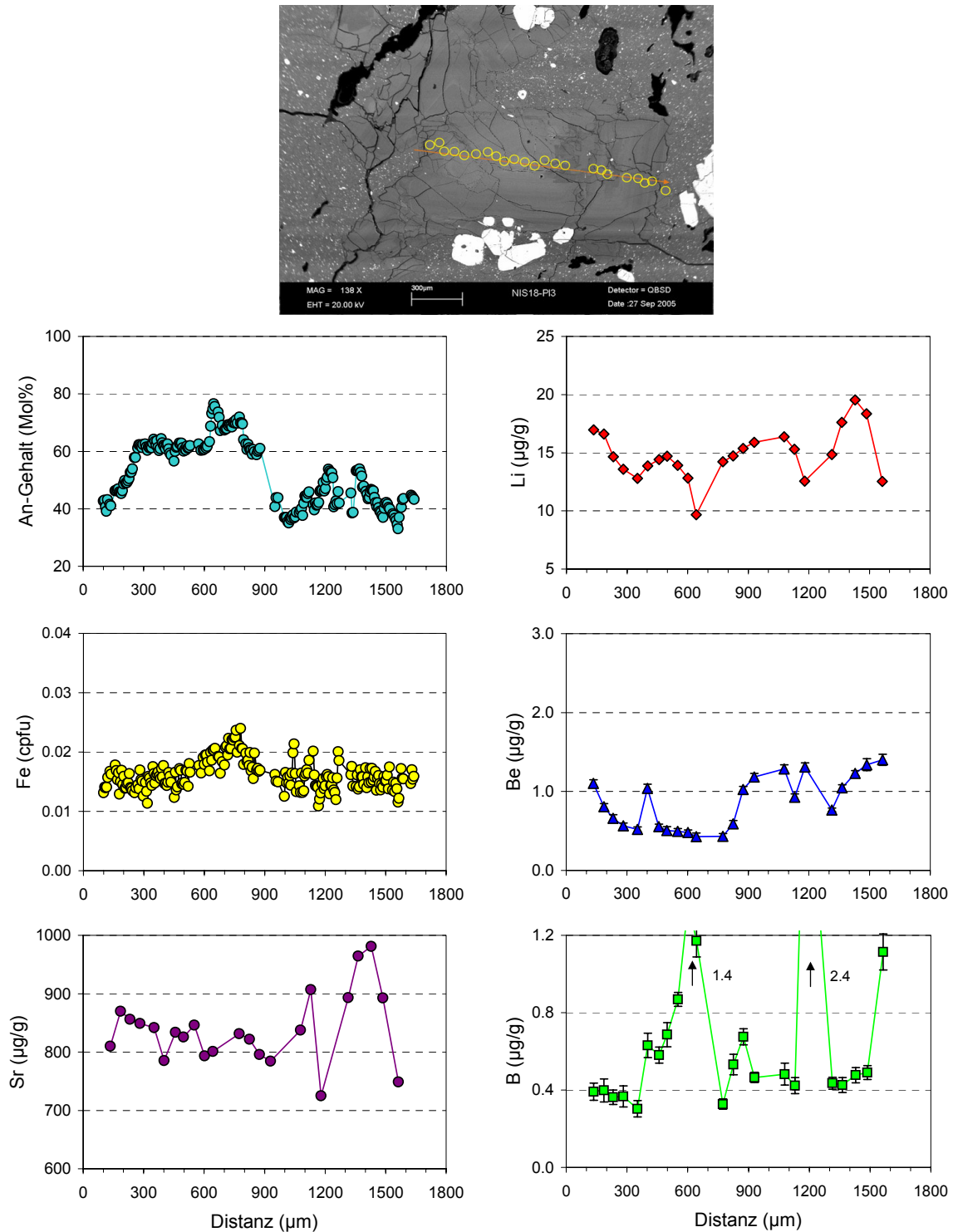


**Abb. 4.28.** Plagioklas NIS15-Pl6 (UAL) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2b). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte sind im Kern höher als im Rand (bei homogenen An-Gehalt). Die Be- und B-Gehalte sind im letzten Messpunkt erhöht; wahrscheinlich wurde ein Teil der Matrix mit analysiert.

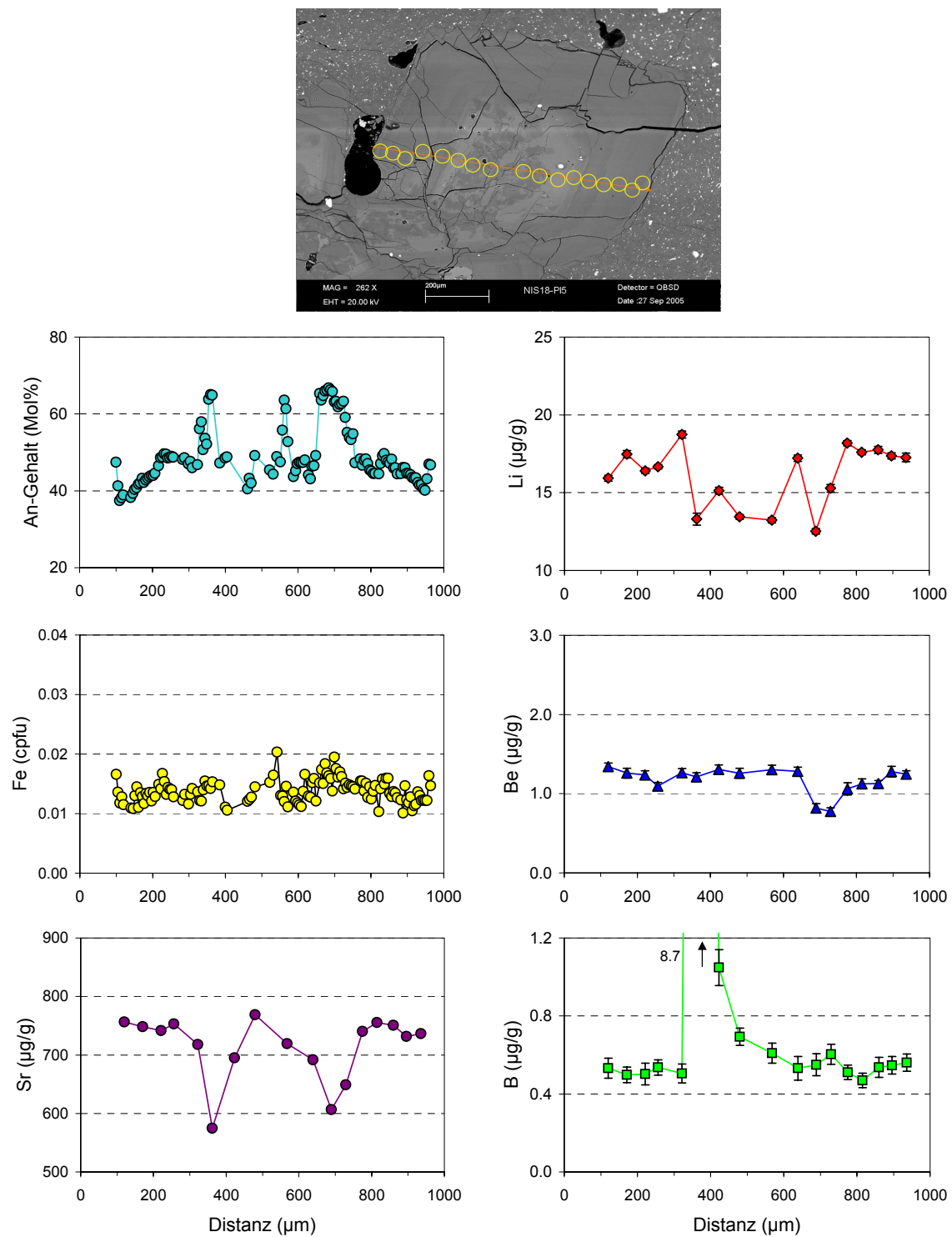
**Upper dacitic lavas (UDL)** Bei den UDL wurden zwei Proben analysiert, die aber ähnliche Plagioklas-Populationen zeigen. Die Plagioklase (NIS19-P13: Abb. 4.34, NIS19-P14: Abb. 4.35, NIS19-P15: Abb. C.18) zeigen konzentrisch oszillierender Zonierung (Typ 2b) mit  $An_{35-50}$ . Ihre Gehalte an Li, Be und B betragen 15-20  $\mu\text{g/g}$ , 0.7-1.7  $\mu\text{g/g}$  und 0.1-0.6  $\mu\text{g/g}$ , mit Ausnahmen (vor allem im Bor-Gehalt). Bei NIS19-P13 (Abb. 4.34) ist eine Zunahme der Be-Konzentration zum Rand hin zu erkennen. Die eng zonierte über einen geringen An-Gehalt variierende Plagioklase (Typ 2a), wie NIS19-P12 (Abb. 4.33) zeigen eine leichte Abnahme im Li-Gehalt von Kern zu Rand bei stabilen Be- und B-Werten. Die Plagioklase mit deutlich fleckig zonierte Kern und oszillierendem Rand (Typ 3b) wie Plagioklas NIS18-P15 (Abb. 4.31) und NIS18-P18 (Abb. C.16), sowie die fleckig zonierte Plagioklase NIS18-P17 (Abb. 4.32) und NIS18-P13 (Abb. 4.30) haben die Tendenz zu niedrigen Li-Gehalten verbunden mit hohen Gehalten an Anorthit. Die selbe Beobachtung kann teilweise für die weitständig oszillierend zonierte Plagioklase (Mischung Typ 2b und 3b bzw. 1) wie NIS19-P11 (Abb. C.17), NIS19-P16 (Abb. C.19), NIS18-P12 (Abb. 4.29) gemacht werden. Weiterhin ist bei diesen Plagioklasen ein Trend von Kern zum Rand mit ansteigenden Be-Gehalten zu erkennen. Die Konzentrationen der drei leichten Elemente in allen Plagioklasen betragen etwa 5-20  $\mu\text{g/g}$  für Li, 0.4-1.5  $\mu\text{g/g}$  für Be und 0.4-1  $\mu\text{g/g}$  für B. Bei Proben NIS18 wurden zusätzlich die Sr-Gehalte der Plagioklase bestimmt. Bei NIS18-P12 und NIS18-P18 steigen die Sr-Konzentrationen (600-770  $\mu\text{g/g}$ ) vom Kern zum Rand hin an. Die fleckigen Plagioklase NIS18-P12 und Bei NIS18-P12 variieren in ihren Sr-Gehalten zwischen 720 und 980  $\mu\text{g/g}$ . Bei NIS18-P15 ist das Sr-Profil dem An-Gehalt-Profil gegenläufig. Die Sr-Gehalte variieren zwischen 570 und 770  $\mu\text{g/g}$ .



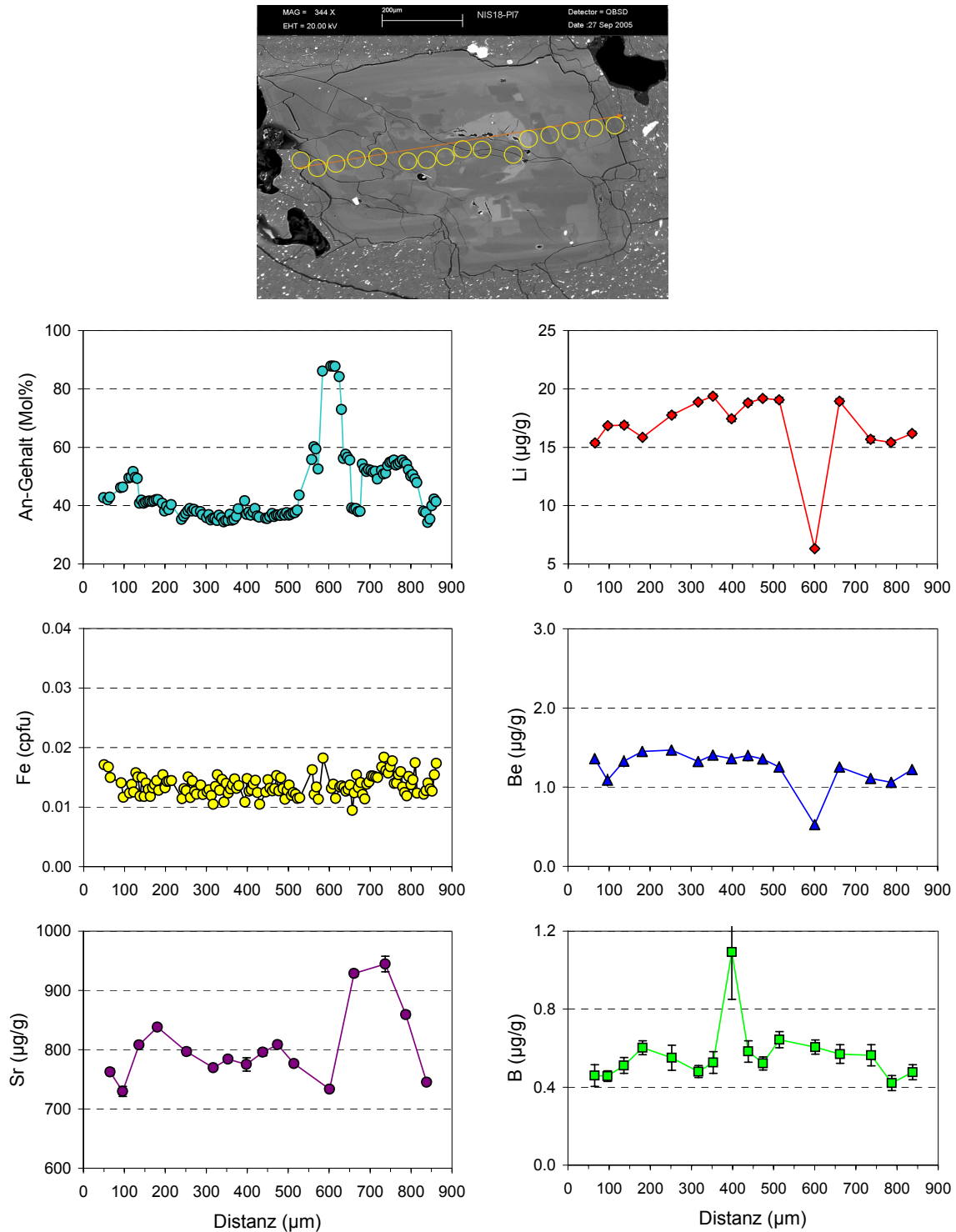
**Abb. 4.29.** Plagioklas NIS18-PI2 (UDL) hat zum Rand hin abfallende An-Gehalte und ist oszillierend bis normal zoniert (Typ 2b-1). Die Fe-Gehalte sind im Rand leicht höher. Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-, Be- und Sr-Gehalte sind im Kern niedriger als im Rand (bei höherem An-Gehalt im Kern).



**Abb. 4.30.** Plagioklas NIS18-Pl3 (UDL) ist sehr inhomogen im An-Gehalt zoniert (Typ 3b). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte sind im Kern tendenziell niedriger. Die drei niedrigsten Li-Gehalte sind mit stark erhöhten B-Gehalten verbunden, wahrscheinlich wurden Schmelzeinschlüsse mitanalysiert.

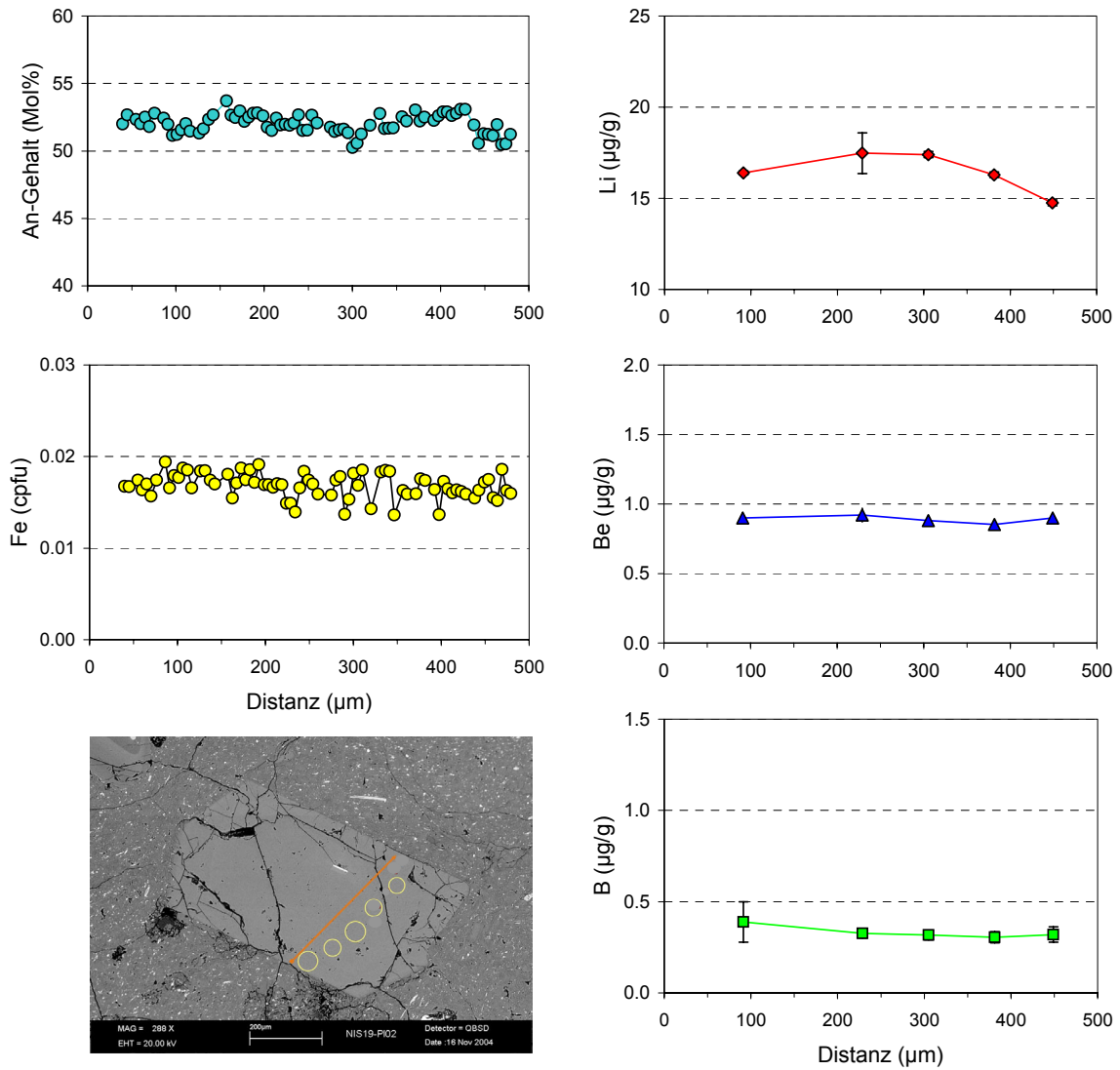


**Abb. 4.31.** Plagioklas NIS18-Pl5 (UDL) hat An-Gehalte, die vom Rand zum Kern ansteigen und den höchsten Gehalt in der Zone zwischen Kern und Rand erreichten. Der Plagioklas ist im Kern fleckig zoniert mit niedrigerem An-Gehalt (Typ 3a). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte sind in der mittleren Zone und im Kern niedriger als im Rand. Die höchsten An-Gehalte sind mit den niedrigsten Sr-Gehalten verbunden.

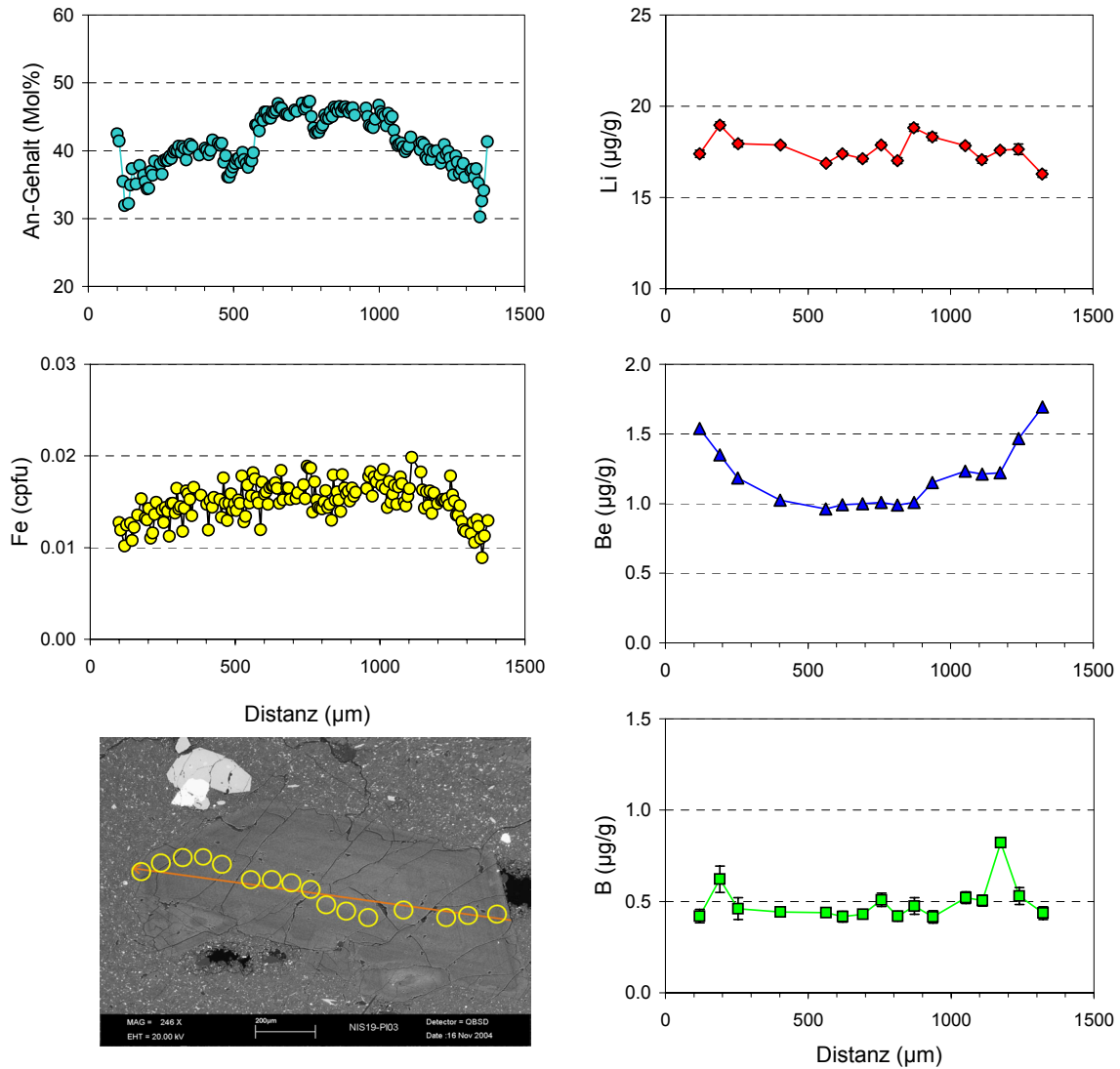


**Abb. 4.32.** Plagioklas NIS18-PI7 (UDL) ist im An-Gehalt inhomogen und fleckig zoniert (Typ 3b). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Der höchste An-Gehalt in einem schmalen Bereich fällt mit der niedrigsten Li- und Be-Konzentration zusammen. Tendenziell sind die anderen Li-Analysen im Kern höher als im Rand.

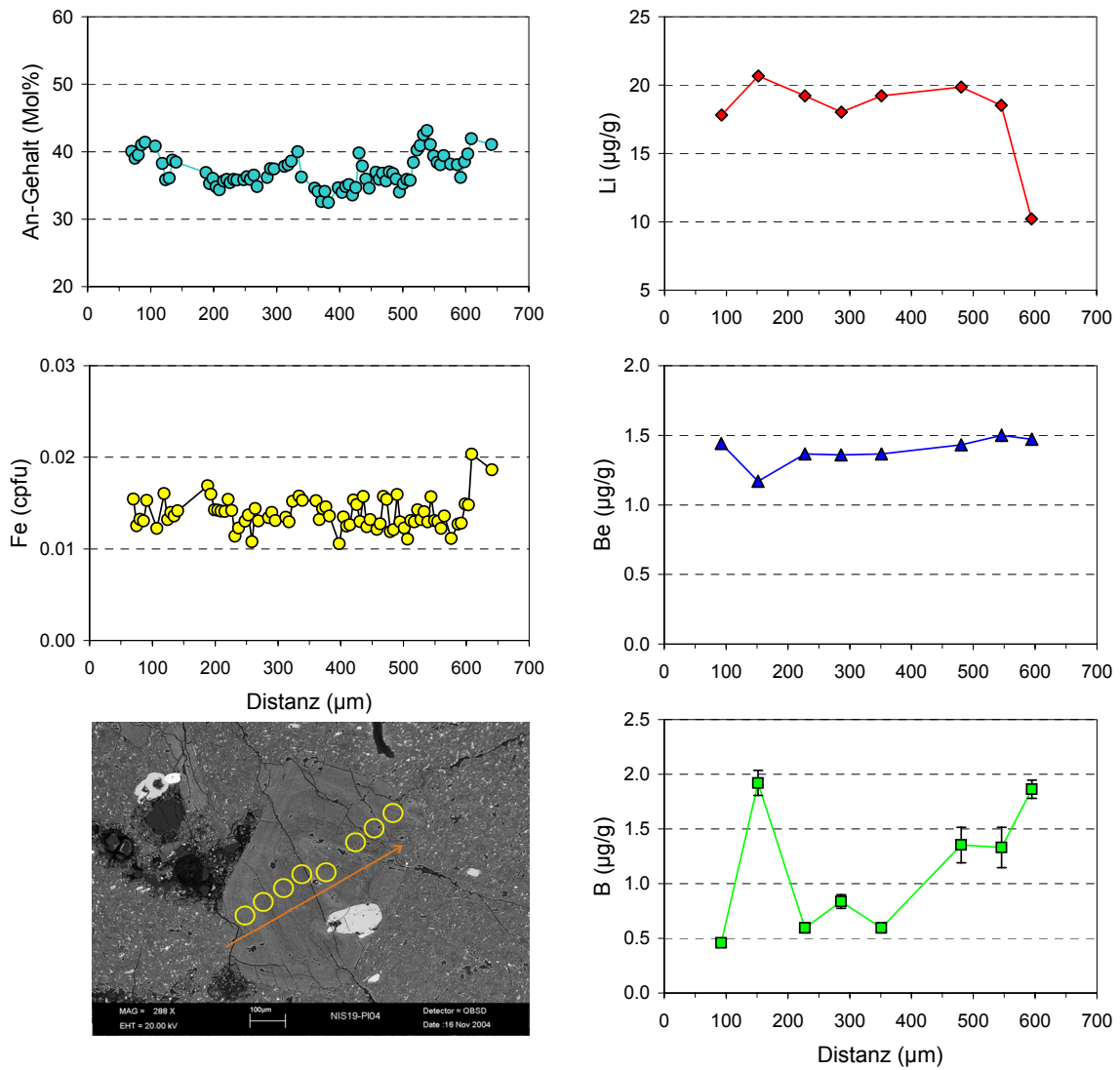




**Abb. 4.33.** Plagioklas NIS19-PI2 (UDL) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2a). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte sind im Kern leicht höher als im Rand (bei homogenen An-Gehalt). Die Be- und B-Gehalte variieren kaum.

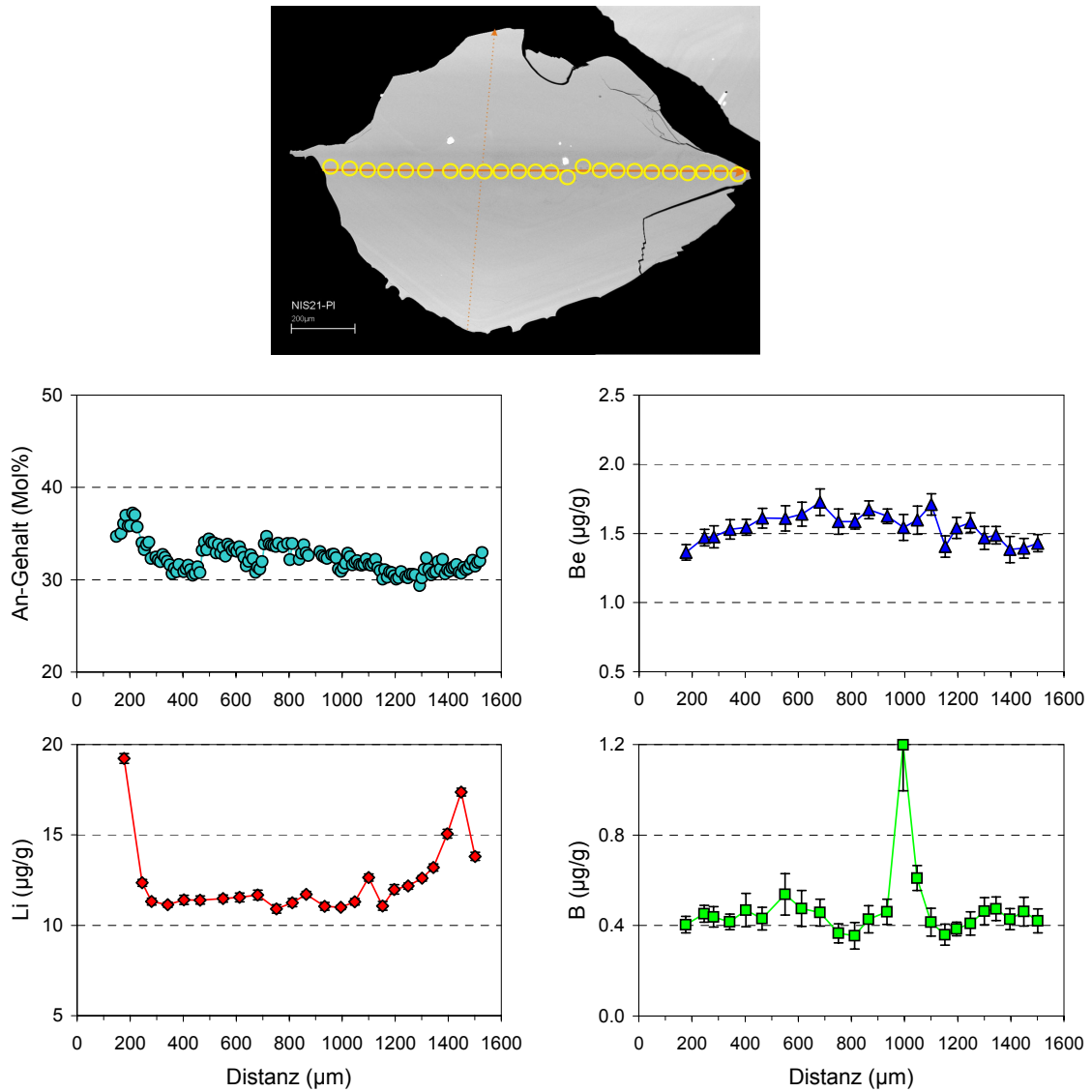


**Abb. 4.34.** Plagioklas NIS19-P13 (UDL) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2b), was auch im BSE-Bild gut zu erkennen ist. Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte im Kern variieren kaum, während die Be-Gehalte vom Rand zum Kern hin abnehmen.

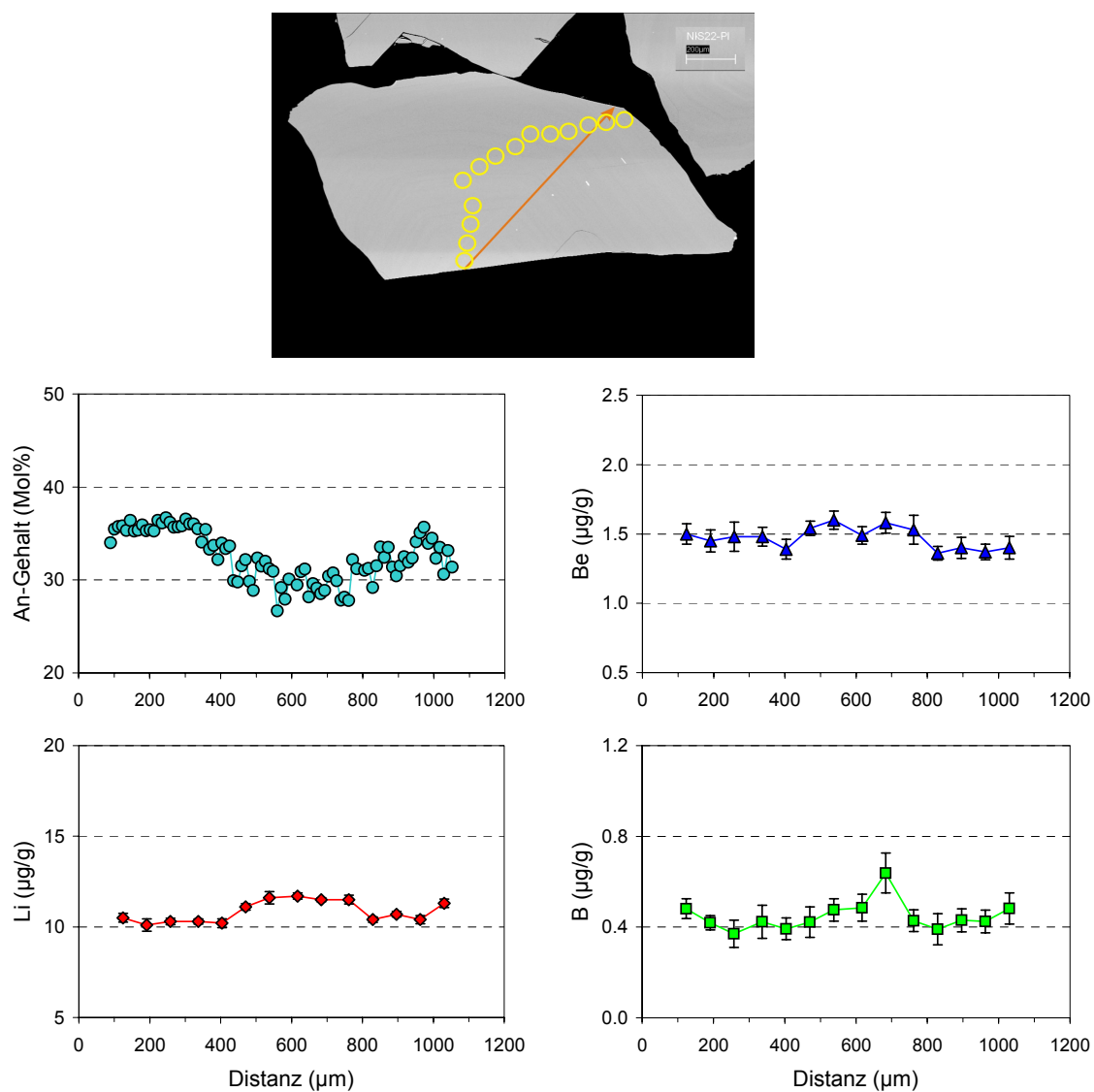


**Abb. 4.35.** Plagioklas NIS19-P14 (UDL) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2b) mit einen im BSE-Bild fleckig aussehendem Kern. Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte nehmen im äußersten Rand ab.

**Lower pumice (LP)** Die oszillierend zonierte Plagioklase (Typ 2a) der Bimse erreichen in den Kernen Li-Konzentrationen von 10-14  $\mu\text{g/g}$ , die teilweise in den Rändern bis zu 25  $\mu\text{g/g}$  ansteigen (Abb. 4.36 bis Abb. 4.38, Abb. C.20 bis Abb. C.23). Die Be- (1.3-1.8  $\mu\text{g/g}$ ) und B-Gehalte (0.3-0.5  $\mu\text{g/g}$ ) bleiben relativ stabil. Bei Beryllium ist teilweise eine Tendenz zu absinkenden Gehalten zum Rand hin zu erkennen, während Bor teilweise leicht erhöhte Werte im Randbereich anzeigt. Bei Plagioklas NIS22-P12 (Abb. 4.37) ist eine Tendenz zu erhöhten Li- und Be- Werten im Kern zu beobachten, verbunden mit einem leichten Abfall im An-Gehalt. NIS21-13 (Abb. 4.39) hat im Gegensatz zu den anderen Plagioklasen zwischen Kern und Rand einen Bereich mit erhöhtem An-Gehalt (bis  $\text{An}_{35-40}$ ). Es besteht keine Korrelation zum Li-Profil (oder den anderen Spurenelementen). Die Li-Konzentration nimmt bei diesem Plagioklas zum Rand hin stark zu. Der Sr-Gehalt der Bimse variiert zwischen 600 und 750  $\mu\text{g/g}$ .

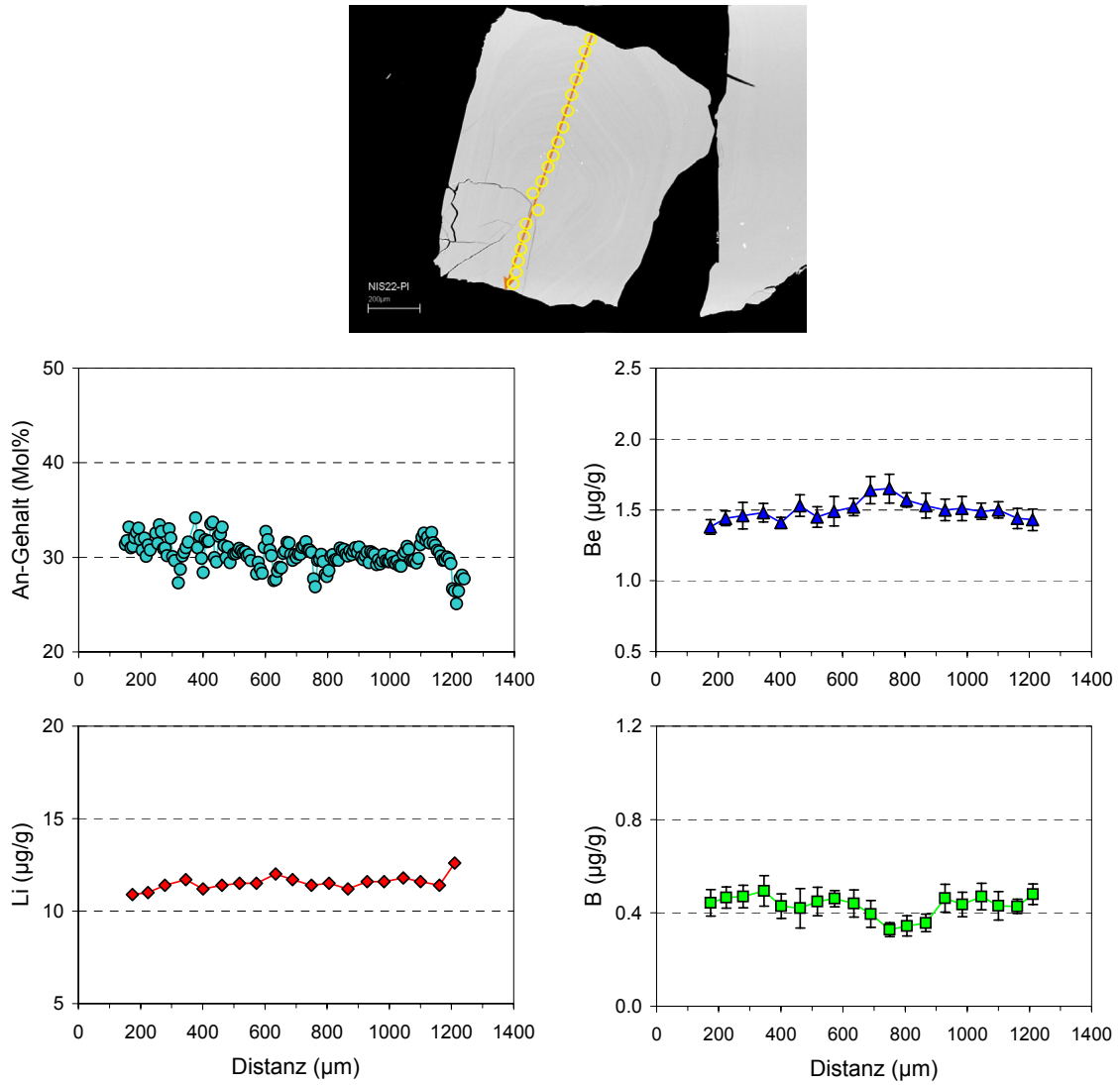


**Abb. 4.36.** Plagioklas NIS21-PI3 (LP) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2a). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte nehmen im äußersten Rand stark zu. Die Be-Gehalte nehmen von Kern zum Rand hin ab.

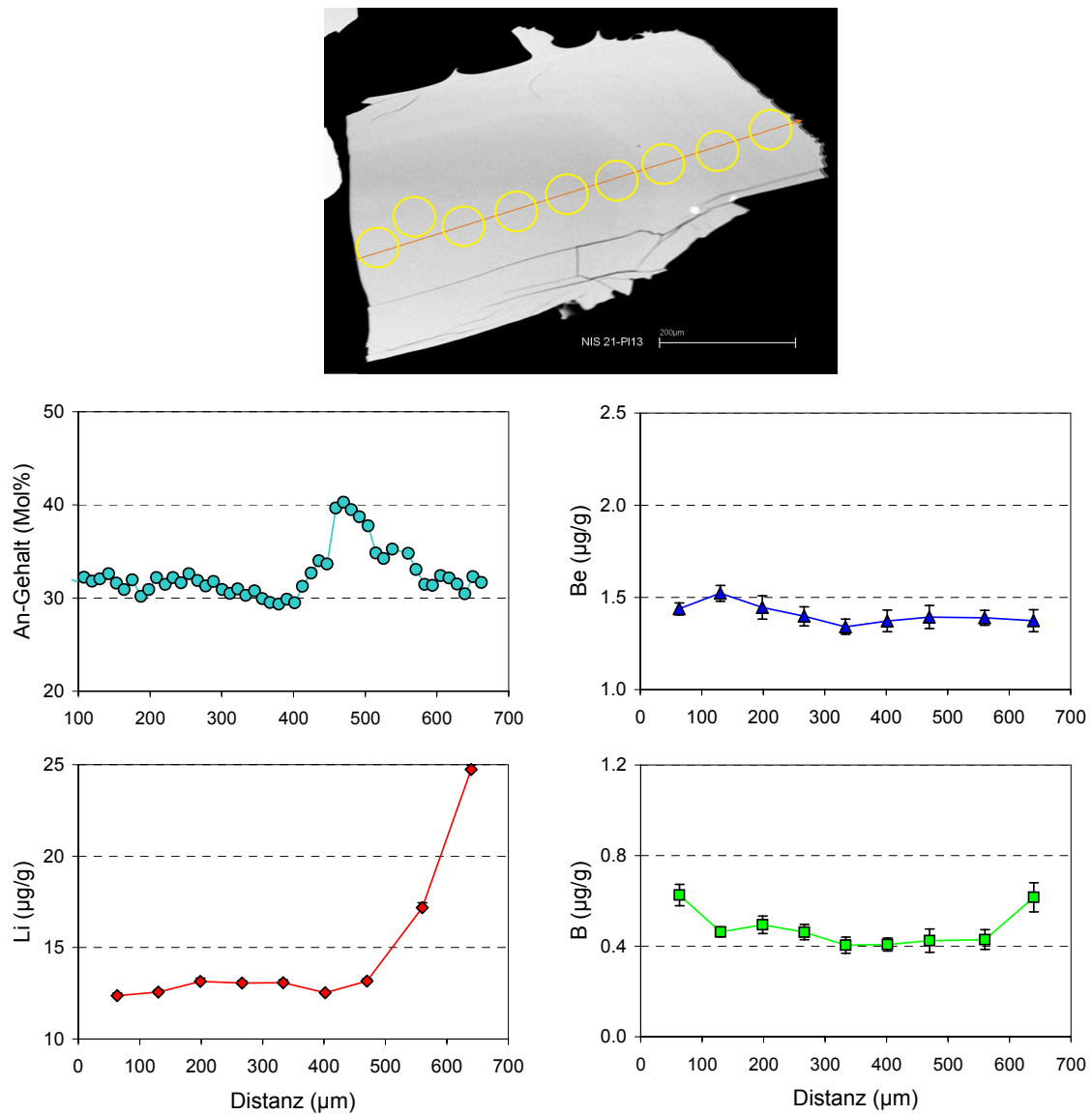


**Abb. 4.37.** Plagioklas NIS22-P12 (LP) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2a). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li- und Be-Gehalte sind im Kern leicht erhöht (verbunden mit leicht niedrigerem An-Gehalt).



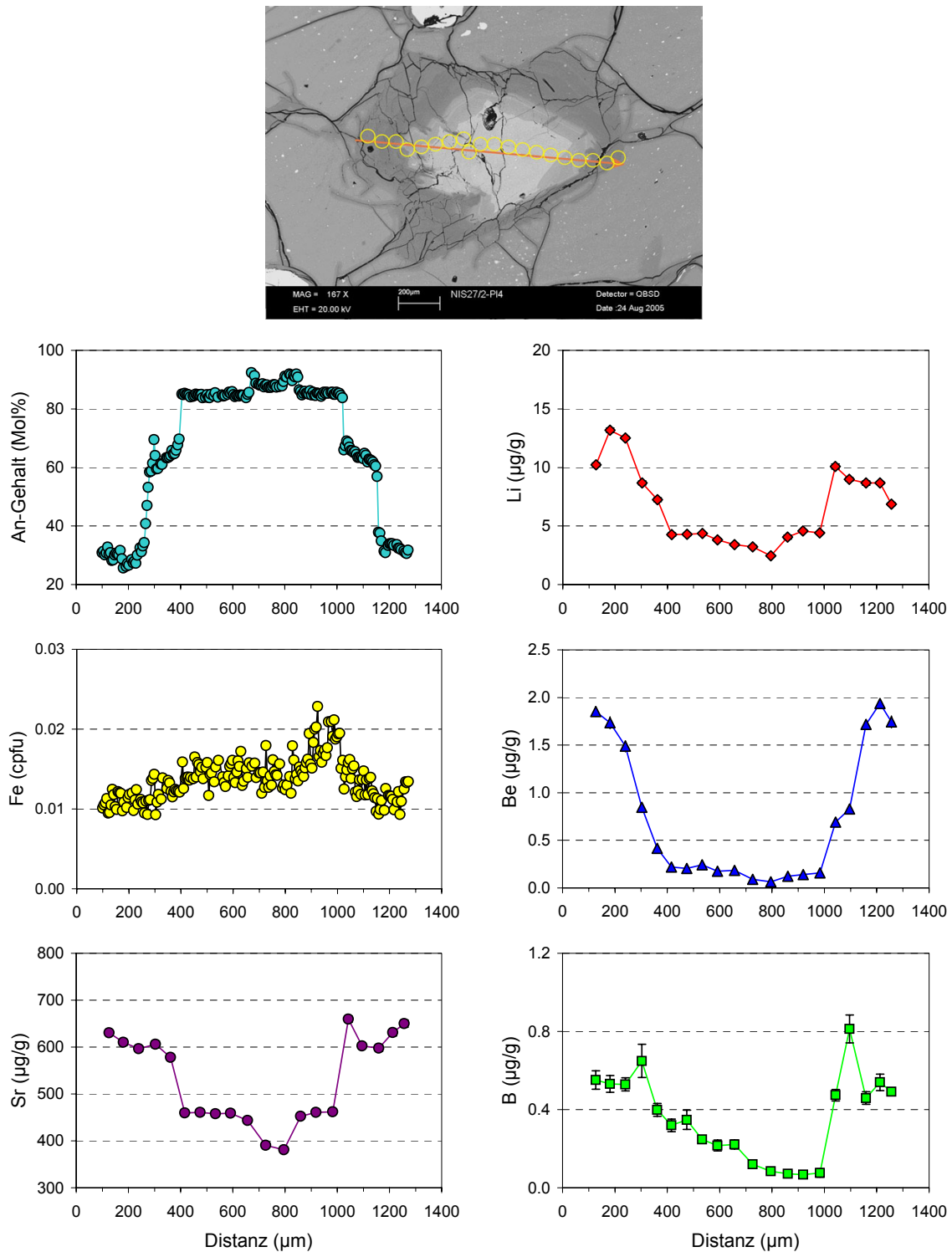


**Abb. 4.38.** Plagioklas NIS22-Pl3a (LP) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2a). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-, Be und B-Gehalte variieren kaum.

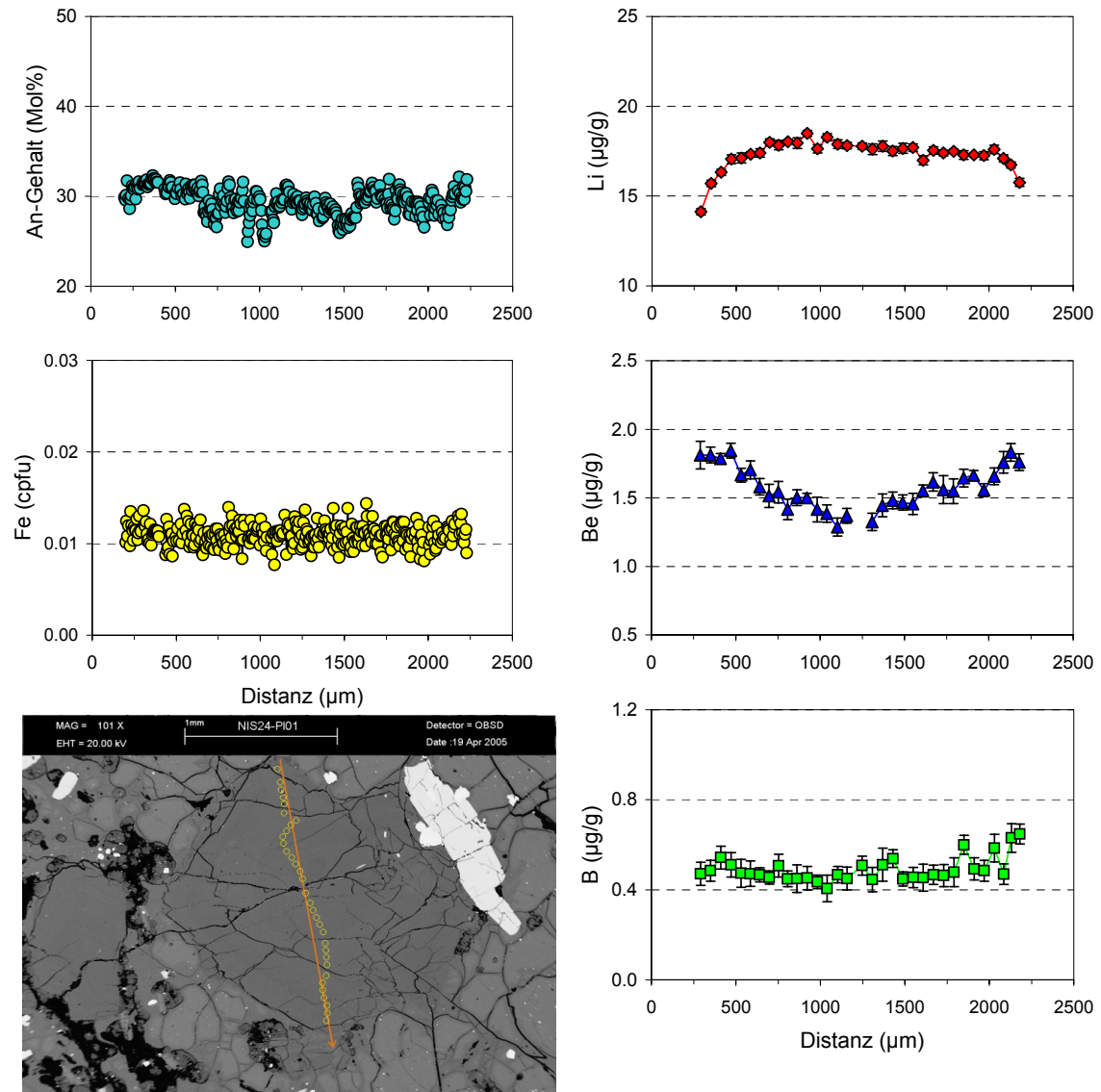


**Abb. 4.39.** Plagioklas NIS21-P113 (LP) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2b). Der Kern ist auf der linken Seite des Bildes zu sehen, auf der rechten Seite liegt der Rand. Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte nehmen im äußersten Rand ab.

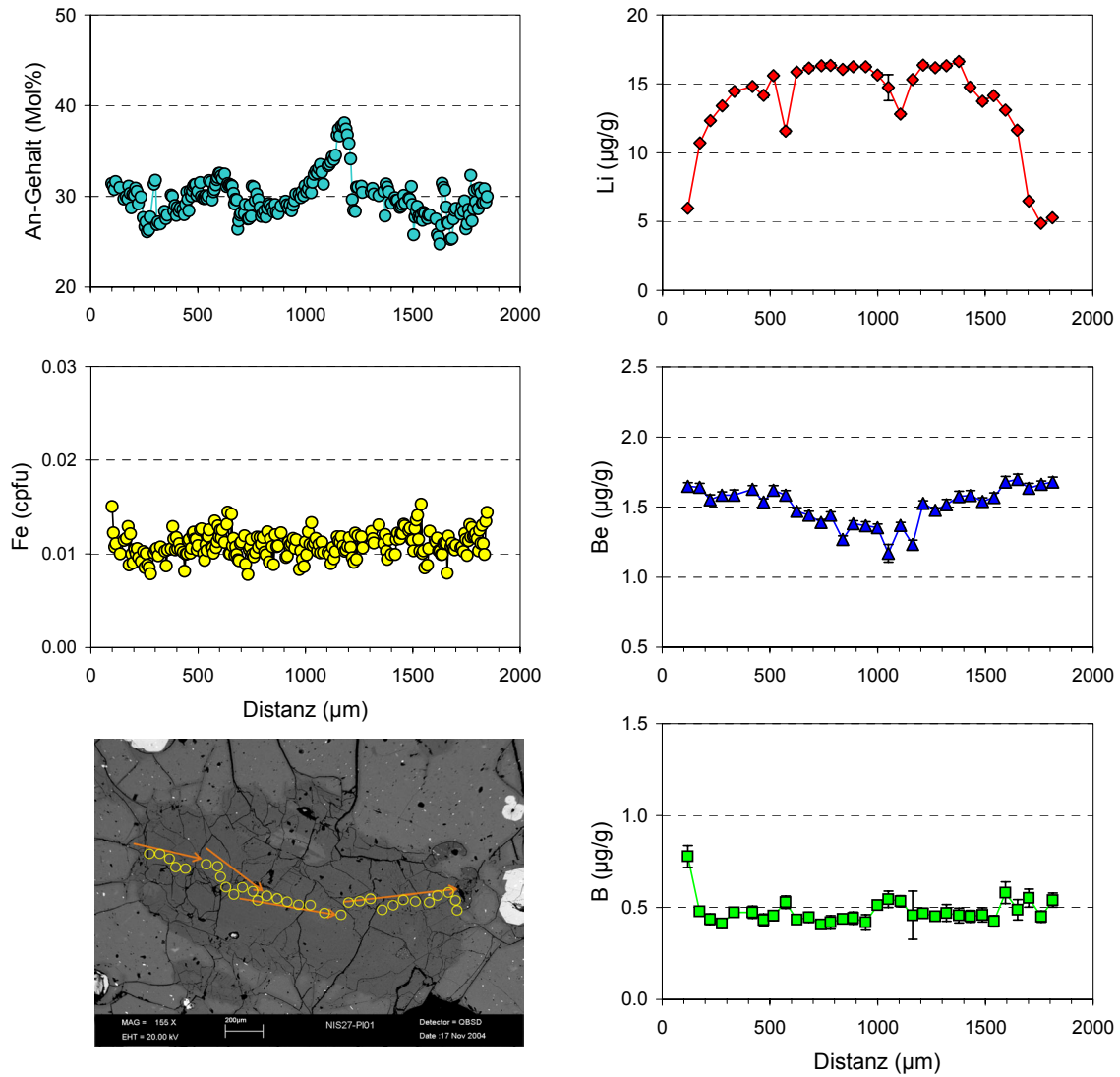
**Nikia rhyolite (Nikia)** Bei den Nikia-Laven sind fast alle Plagioklas-Typen (außer invers zionierte) vertreten. Sie verteilen sich über verschiedene Proben. Plagioklas-Typ 1 hat generell sehr niedrige Gehalte der drei Elemente im Kern, während der An-Gehalt sehr hoch ist (NIS27-Pl6: Abb. C.34, NIS27\_2-Pl3: Abb. C.27, NIS27\_2-Pl4: Abb. 4.40, NIS27\_3-Pl7: Abb. C.31). Die Li-, Be- und B-Gehalte steigen zum Rand hin an, verbunden mit niedrigeren An-Werte im Rand und betragen für Li: 2-13  $\mu\text{g/g}$ , für Be 0.1-2  $\mu\text{g/g}$  und für B 0.1-1.2  $\mu\text{g/g}$ . Die Plagioklase (NIS24-Pl1: Abb. 4.41, NIS24-Pl5: Abb. C.25), die oszillierend zonierte sind (Typ 2a bis 2b), zeigen im Kern relativ stabile Werte von Li (15-17  $\mu\text{g/g}$ ), Be (1.3-2  $\mu\text{g/g}$ ) und B (0.4-0.8  $\mu\text{g/g}$ ). Lithium hat die Tendenz zum äußeren Rand hin abzufallen (9-14  $\mu\text{g/g}$ ), während Beryllium zum Rand hin eher zunimmt (1.5  $\mu\text{g/g}$ ). Bei den Plagioklasen, die zwar oszillierend zonierte sind, aber zusätzlich einen fleckigen Kern enthalten (NIS24-Pl6: Abb. C.26, NIS27-Pl1: Abb. 4.42, NIS27\_2-Pl5: Abb. C.28), sind die Gehalte der drei Elemente etwas höher im Kern (Li: 14-23  $\mu\text{g/g}$ , Be: 0.1-2  $\mu\text{g/g}$  und B: 0.1-1.2  $\mu\text{g/g}$ ) und fallen eher allmählich zum Rand hin ab. Bei NIS27-Pl5 (Abb. C.33), der einen leichten Sprung im An-Gehalt in der Zwischenzone zeigt, ist die Variation von Li mit 20  $\mu\text{g/g}$  im Kern zu 6  $\mu\text{g/g}$  im Rand besonders groß, dabei ist Verlauf der Li-Konzentration fast parabelförmig. Bei fleckiger Zonierung des Plagioklases (Typ 3b bis 3c) und starken Abweichungen im An-Gehalt zwischen Kern und Rand, enthalten Bereiche mit hohem An-Gehalt tendenziell geringe Konzentrationen an Lithium (5-10  $\mu\text{g/g}$ ) und Beryllium (0.5-1.3  $\mu\text{g/g}$ ). Bereiche mit niedrigem An-Gehalt hingegen sind meist mit hohen Gehalten an Lithium (9-14  $\mu\text{g/g}$ ) und Beryllium (1.3-1.7  $\mu\text{g/g}$ ) verbunden (NIS27\_3-Pl4: Abb. C.30). Dasselbe gilt für Plagioklase die im Kern hohe An-Gehalte (Typ 3a) zeigen und von einem oszillierendem Rand mit niedrigen An-Werte umgeben sind (NIS27\_3-Pl1: Abb. C.29). Eine Ausnahme ist NIS24-Pl2 (Abb. 4.44), der generell etwas höhere Li-Werte im Kern (13-14  $\mu\text{g/g}$ ) mit hohem An-Gehalt aufweist und niedrige Li-Konzentrationen im Rand (16-17  $\mu\text{g/g}$ ), verbunden mit niedrigem An-Gehalt, hat. Weiterhin fallen bei diesem Plagioklas (NIS24-Pl2) die Li-Gehalte zum Rand hin ab. Eine weitere Besonderheit stellt NIS27-Pl4 (Abb. 4.46) dar, der oszillierend mit einem Kern und einer Zwischenzone mit hohem An-Gehalt zonierte ist. Sein Li-Profil ähnelt dem An-Profil, das heißt hohe An-Gehalte fallen mit hohen Konzentrationen an Li zusammen. Die Be-Werte verhalten sich konträr, hohe An-Gehalte sind meist mit niedrigen Konzentrationen an Be verbunden. Ähnliches gilt für den fleckig zionierte Plagioklas NIS27-Pl2 (Abb. 4.45), dessen Li-Gehalte etwas höher (10-30  $\mu\text{g/g}$ ) gegenüber den anderen Plagioklasen sind. Plagioklas NIS24-Pl3 (Abb. C.24) ist fleckig zonierte, die hohen An-Gehalte sind mit hohen Gehalten an Li verbunden. Die Be-Konzentrationen tendieren zu niedrigeren Gehalten im Kern. Bei NIS27-Pl3 (Abb. 4.43) ist nur eine Zwischenzone mit hohem An-Gehalt zu erkennen, hier steigen Li-Gehalte an, bilden ein Plateau und fallen zum Rand hin wieder ab. Die Be-Konzentrationen sind konstant. Die Plagioklase der Gesteinseinschlüsse (Abb. C.35, Abb. C.36) sind normal zonierte (Typ1) und zeigen sehr niedrige Konzentrationen an Li (2-8  $\mu\text{g/g}$ ), Be (0.3-1  $\mu\text{g/g}$ ) und B (0.1-0.5  $\mu\text{g/g}$ ).



**Abb. 4.40.** Plagioklas NIS27\_2-PI4 (Nikia) ist im An-Gehalt normal zoniert (Typ 1). Die Li-, Be-, B und Sr-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-, Be und B-Gehalte sind im Kern mit hohen An-Gehalt am niedrigsten und nehmen zum Rand hin stufenweise, gegenläufig zum abnehmenden An-Gehalt, zu. Die Li-Gehalte nehmen in den äußersten Messpunkten ab.

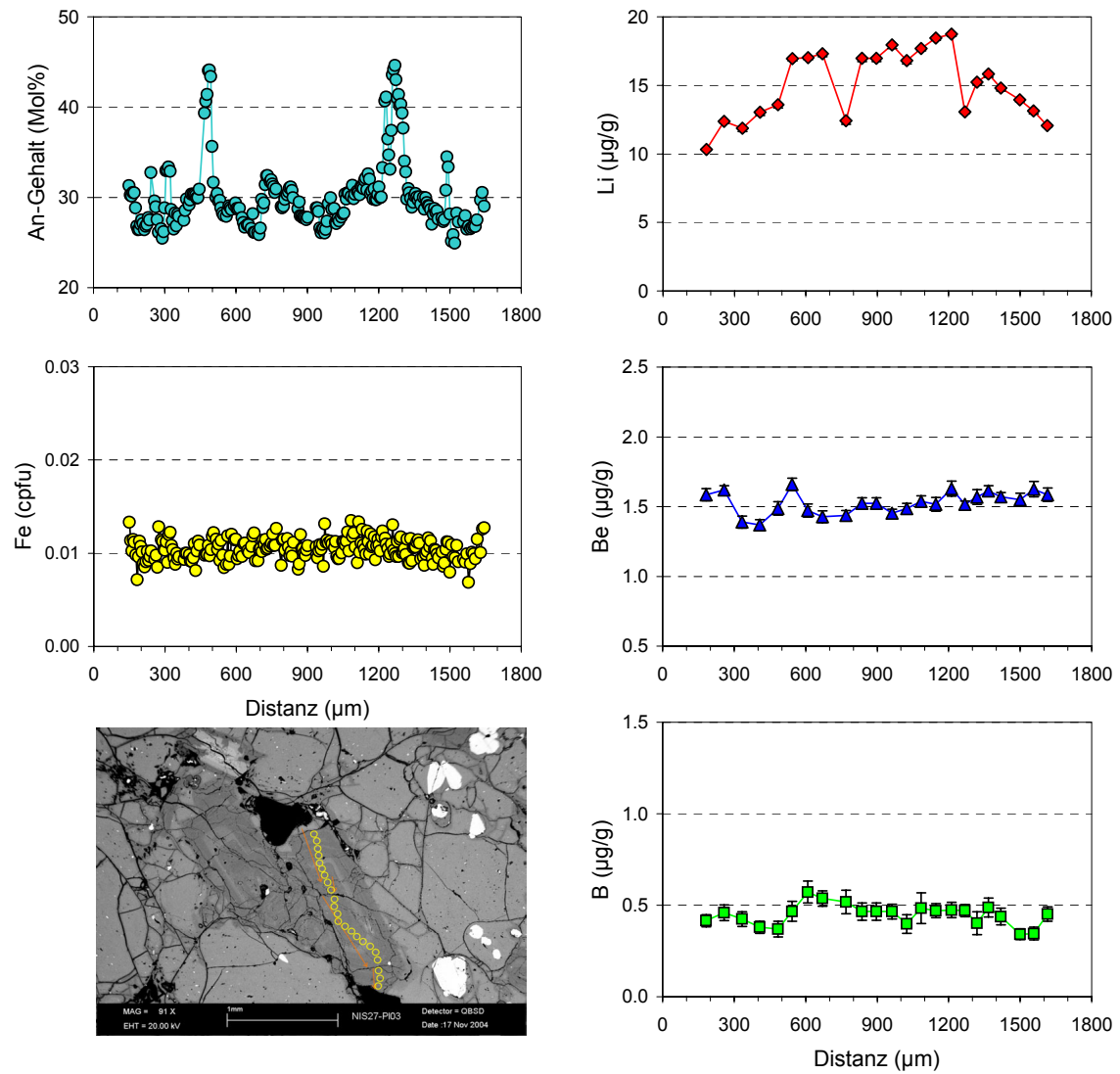


**Abb. 4.41.** Plagioklas NIS24-P11(Nikia) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2a). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte nehmen zum äußersten Rand hin ab, während die Be-Gehalte vom Kern zum Rand stetig zunehmen.

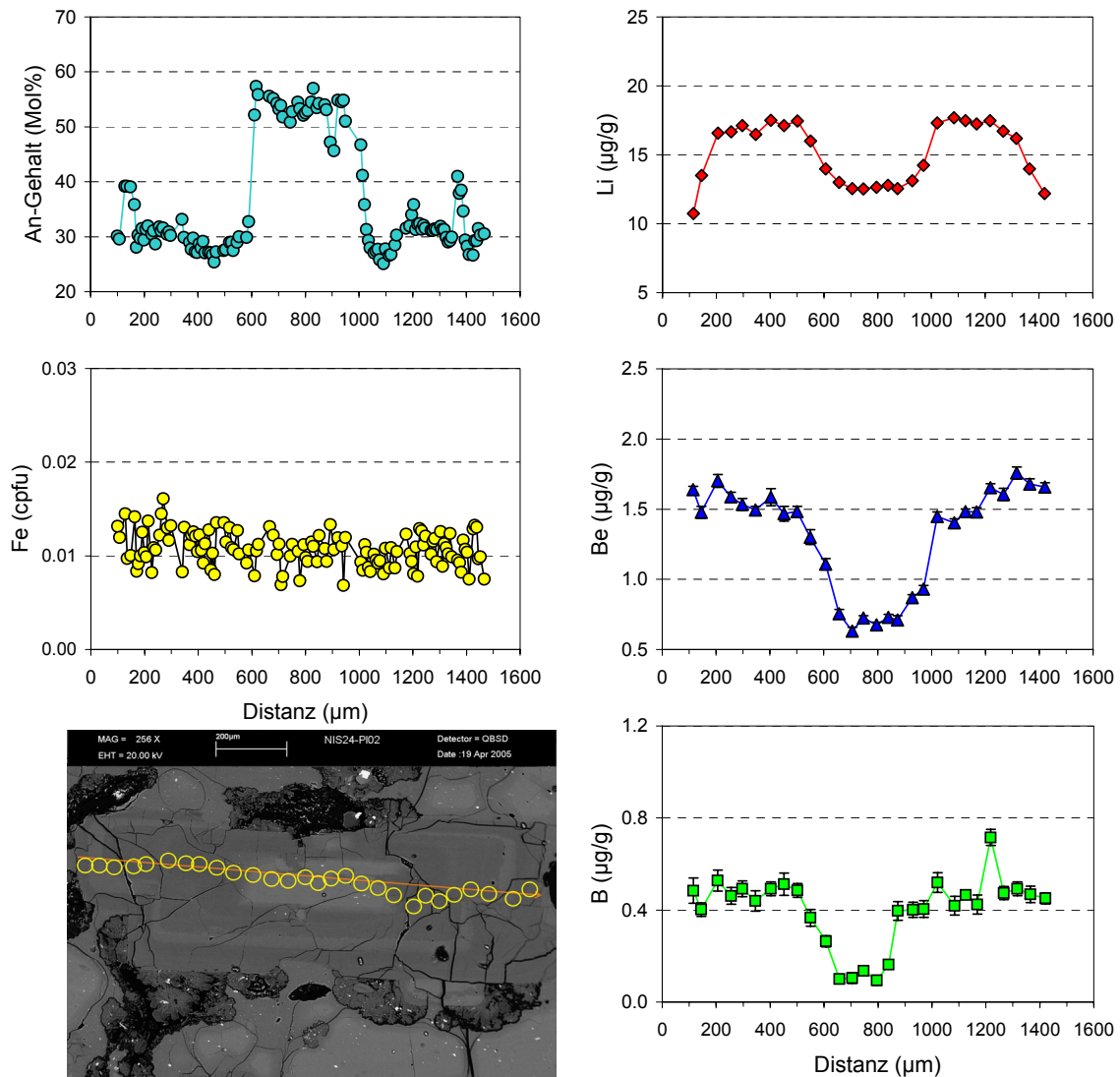


**Abb. 4.42.** Plagioklas NIS27-P11(Nikia) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2b). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte fallen von Kern zum Rand hin ab. Die Be-Gehalte nehmen vom Kern zum Rand hin zu.

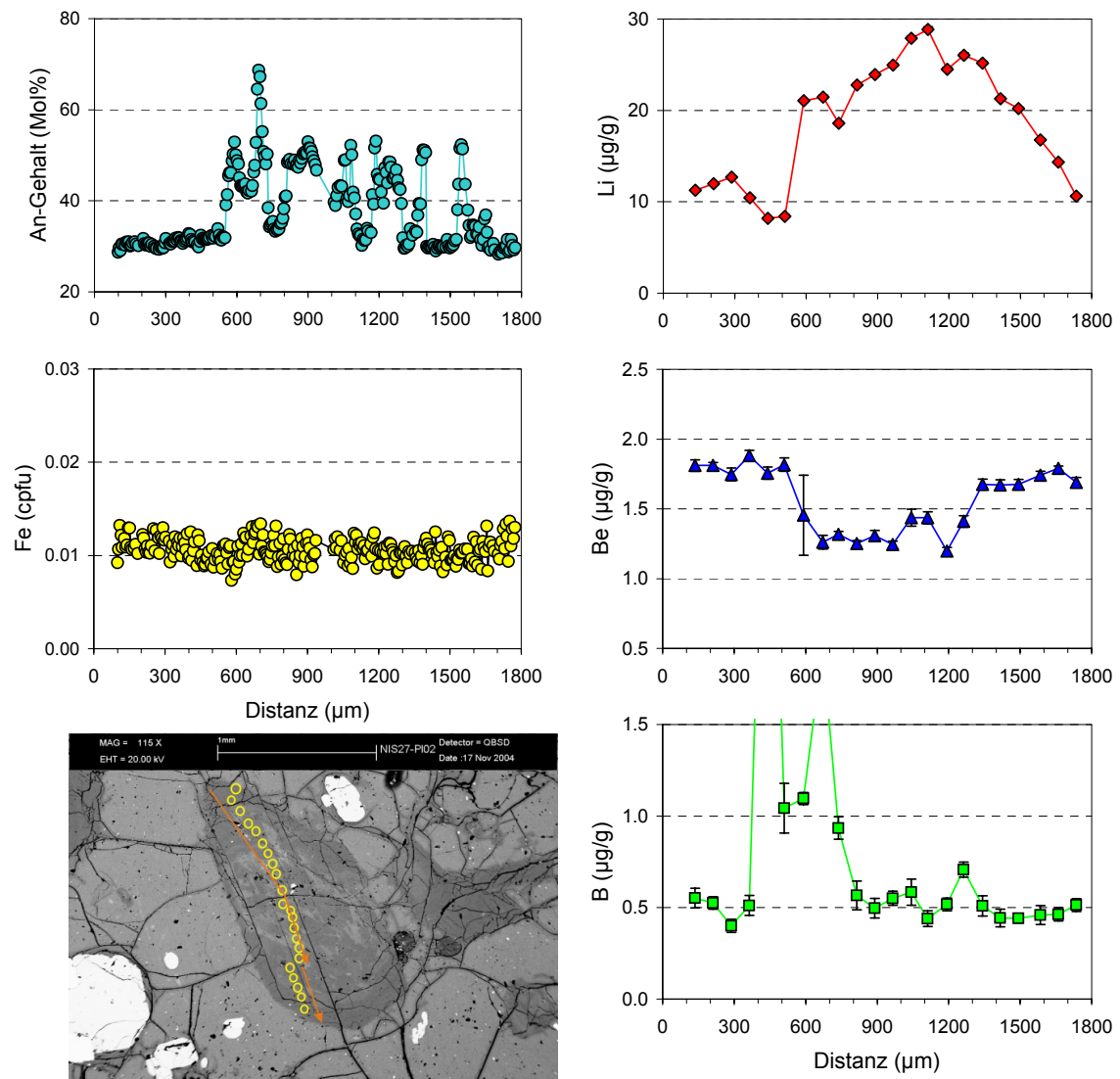




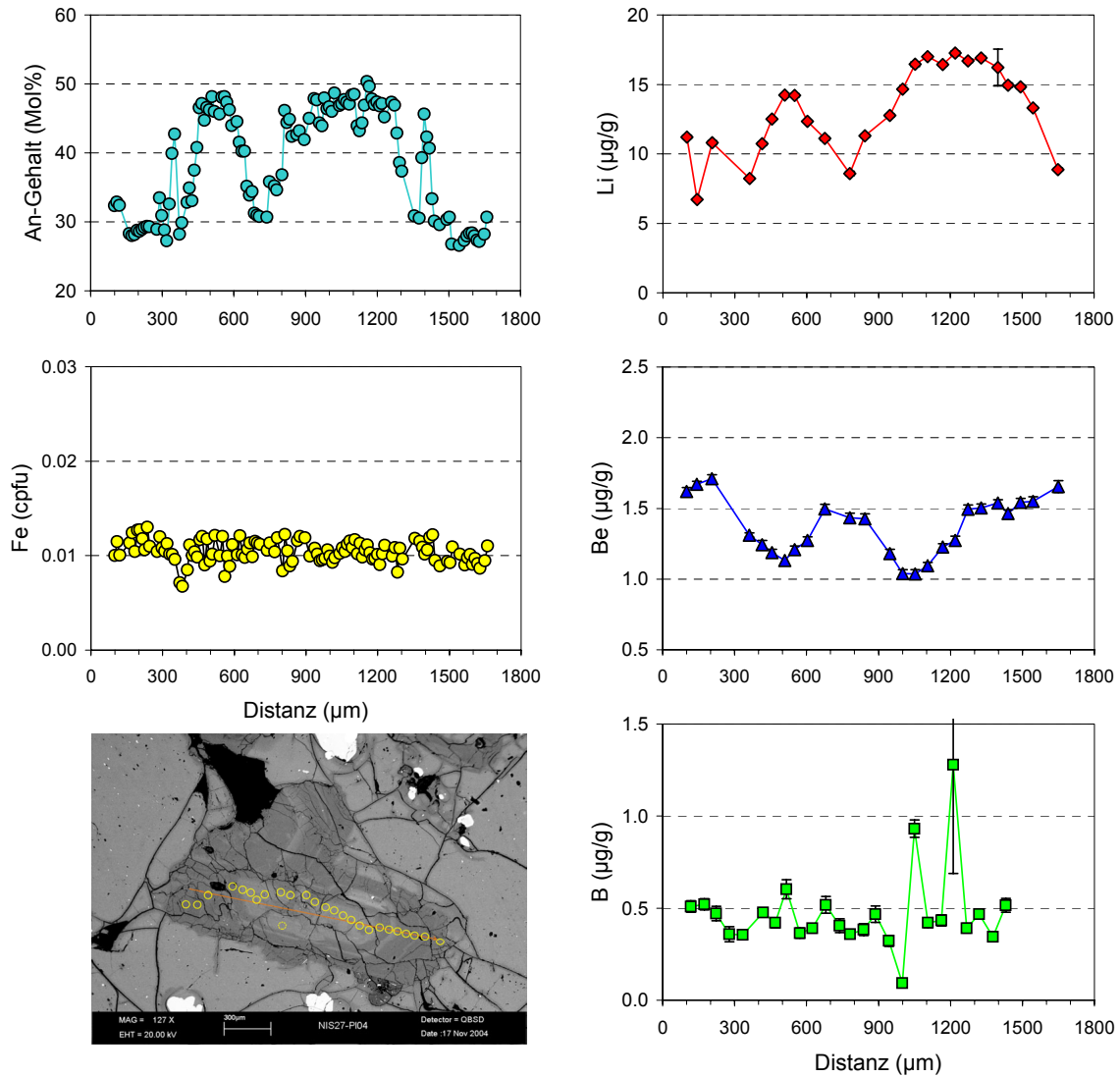
**Abb. 4.43.** Plagioklas NIS27-PI3 (Nikia) ist im An-Gehalt in der Zwischenzone leicht erhöht, aber eher oszillierend zoniert (Typ 2b). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte sind im Kern erhöht und nehmen zum Rand hin ab. Die Be- und B-Gehalte variieren kaum.



**Abb. 4.44.** Plagioklas NIS24-P12 (Nikia) hat im Kern hohe An-Gehalte und ist im Rand oszillierend mit niedrigen An-Werte zoniert (Typ 3a). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-, Be und B-Gehalte sind im Kern am niedrigsten und scheinen im Profil dem An-Gehalt gegenläufig. Die Li-Gehalte nehmen im äußersten Rand stark ab.

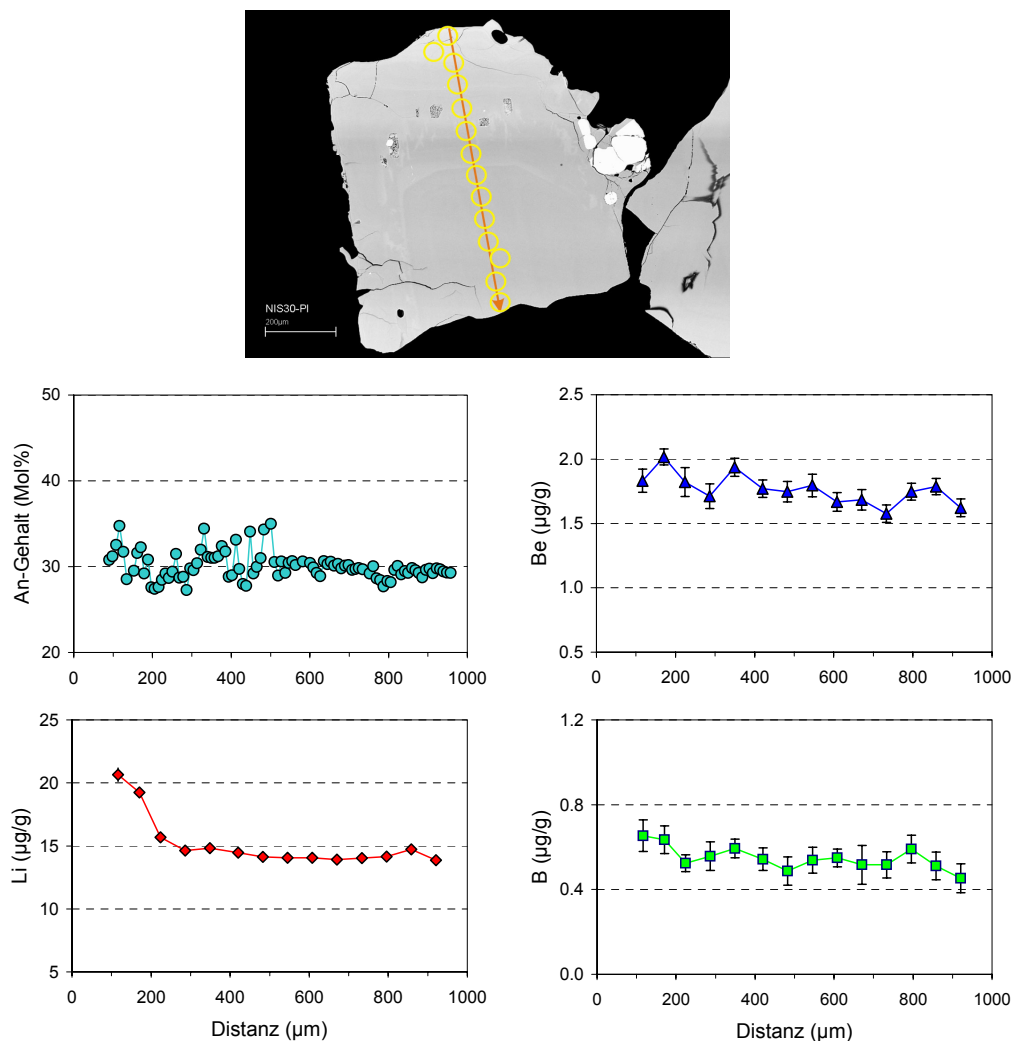


**Abb. 4.45.** Plagioklas NIS27-PI2 (Nikia) ist im An-Gehalt fleckig und inhomogen zoniert (Typ 3b). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte nehmen vom Kern zum Rand hin ab und sind in einem homogenem An-Bereich niedrig. Die Be-Gehalte sind im Kern niedrig und im Randbereich erhöht.

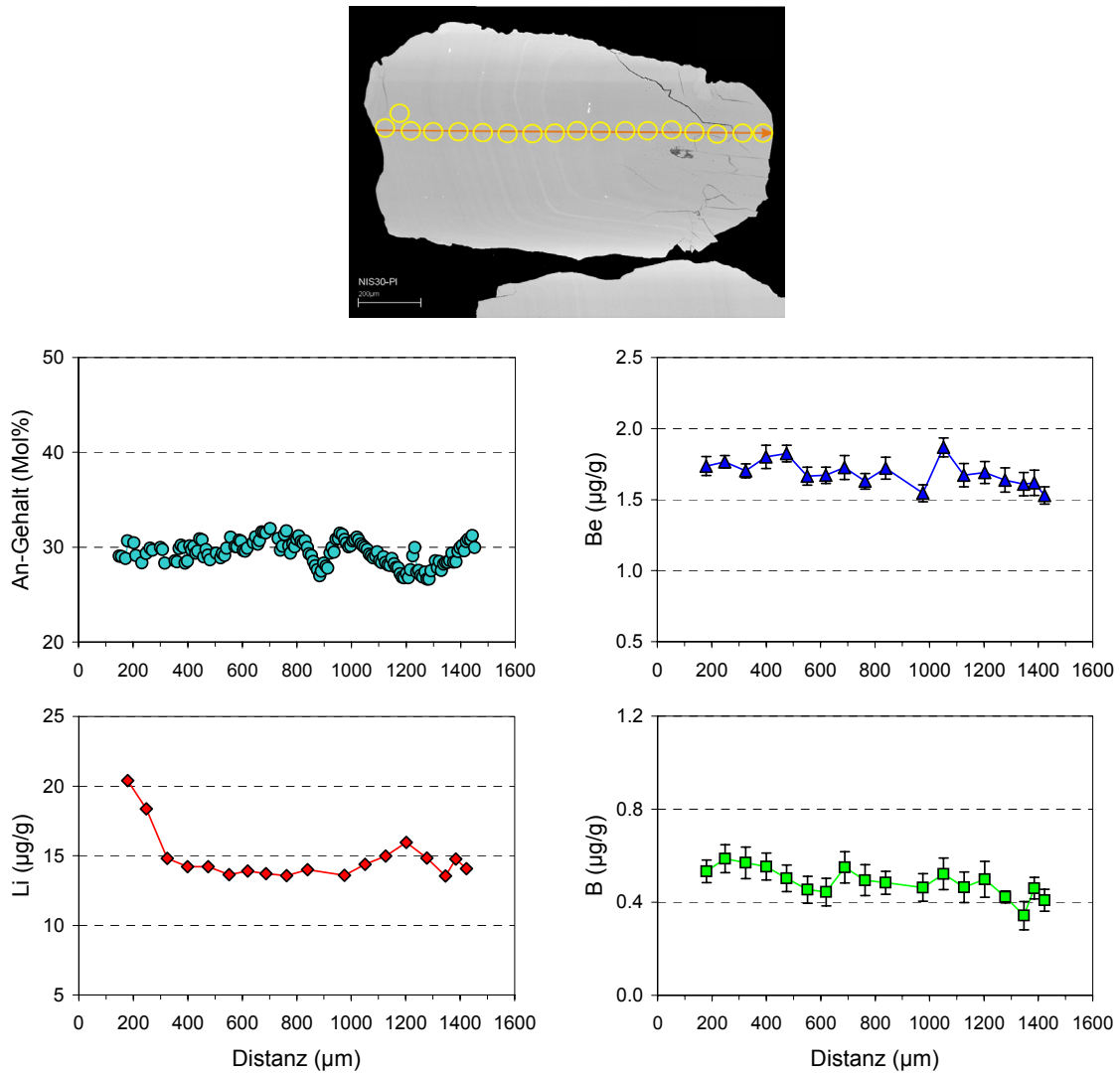


**Abb. 4.46.** Plagioklas NIS27-P14 (Nikia) ist im An-Gehalt in der Zwischenzone und im Kern erhöht (Typ 3a-3c). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte zeichnen den An-Gehalt nach (hohe An-Gehalte sind mit hohem Li-Gehalt verbunden), während in Bereichen mit hohem An-Gehalt, die Be-Gehalte niedrig sind.

**Upper pumice** Bei den oszillierend zonierten Plagioklasen (Typ 2a-2b) sind ähnliche Trends wie beim unteren Bims zu erkennen. Die Li-Gehalte in den Kernen liegen bei  $13\text{--}16\text{ }\mu\text{g/g}$  und können in den randlichen Messpunkten bis auf  $22\text{ }\mu\text{g/g}$  ansteigen (Abb. 4.47, Abb. 4.48, Abb. 4.49). Die Be- ( $1.4\text{--}2\text{ }\mu\text{g/g}$ ) und B-Gehalte ( $0.4\text{--}0.6\text{ }\mu\text{g/g}$ ) variieren dagegen kaum. Die Ausnahme bildet NIS30-Pl14 (Abb. 4.50), der einen Kern mit höherem An-Gehalt (Typ 3) enthält. Die Gehalte an Lithium und Beryllium nehmen vom Kern zum Rand hin stetig zu (Li:  $12\text{--}22\text{ }\mu\text{g/g}$ , Be:  $1.2\text{--}2\text{ }\mu\text{g/g}$ ). Die B-Gehalte verhalten sich entgegengesetzt mit bis zu  $2.5\text{ }\mu\text{g/g}$  im Kern gegenüber  $0.5\text{ }\mu\text{g/g}$  im Rand.

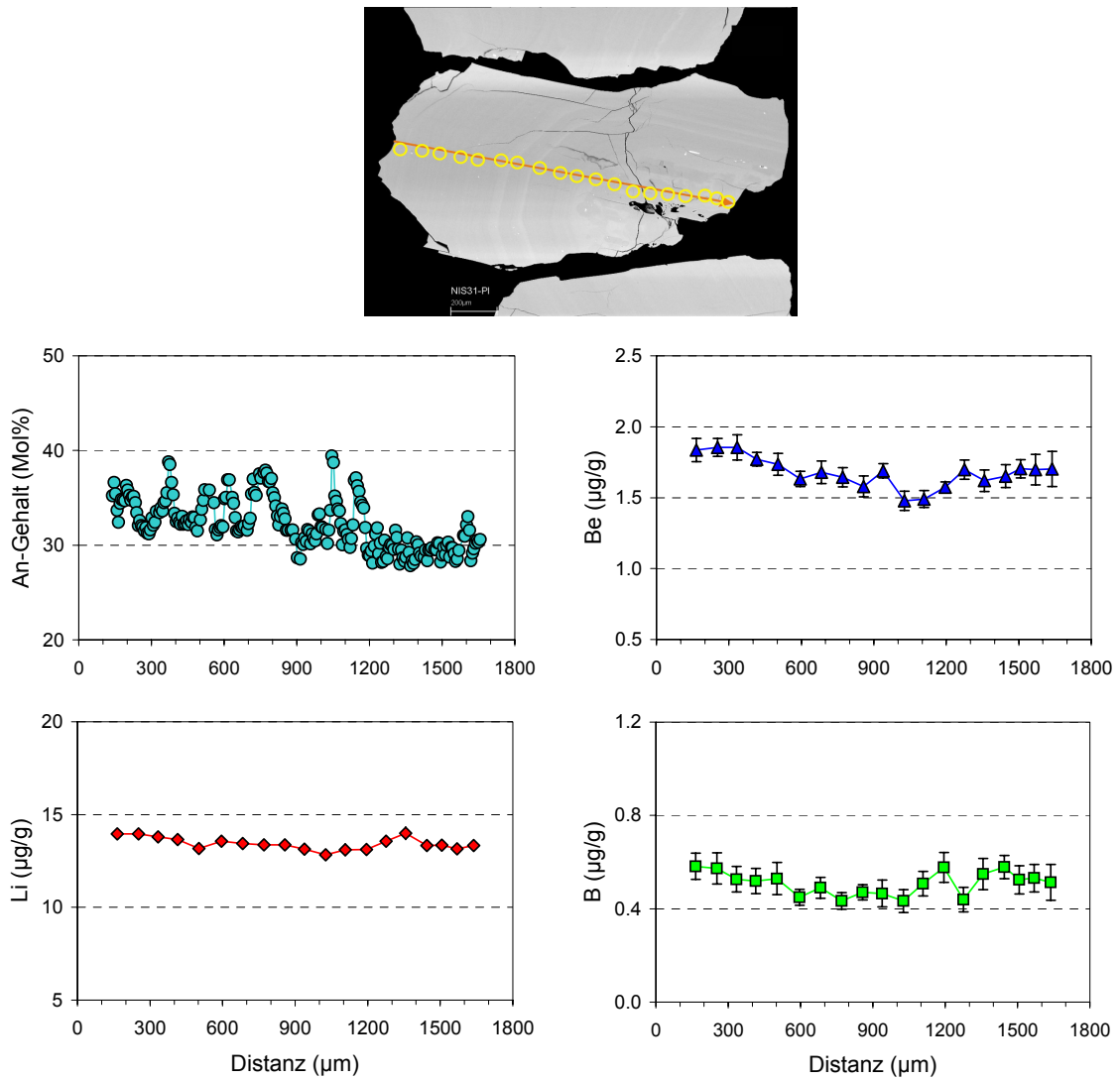


**Abb. 4.47.** Plagioklas NIS30-Pl1 (UP) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2a). Im BSE-Bild ist ein halber Plagioklaskristall zu erkennen (Rand in der oberen Bildhälfte, Kern in der unteren). Die Zone zwischen Kern und Rand ist im Bild fleckig und enthält Schmelzeinschlüsse. Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte variieren im mittleren Bereich kaum und nehmen im äußersten Rand zu. Die Be- und B-Gehalte variieren kaum.

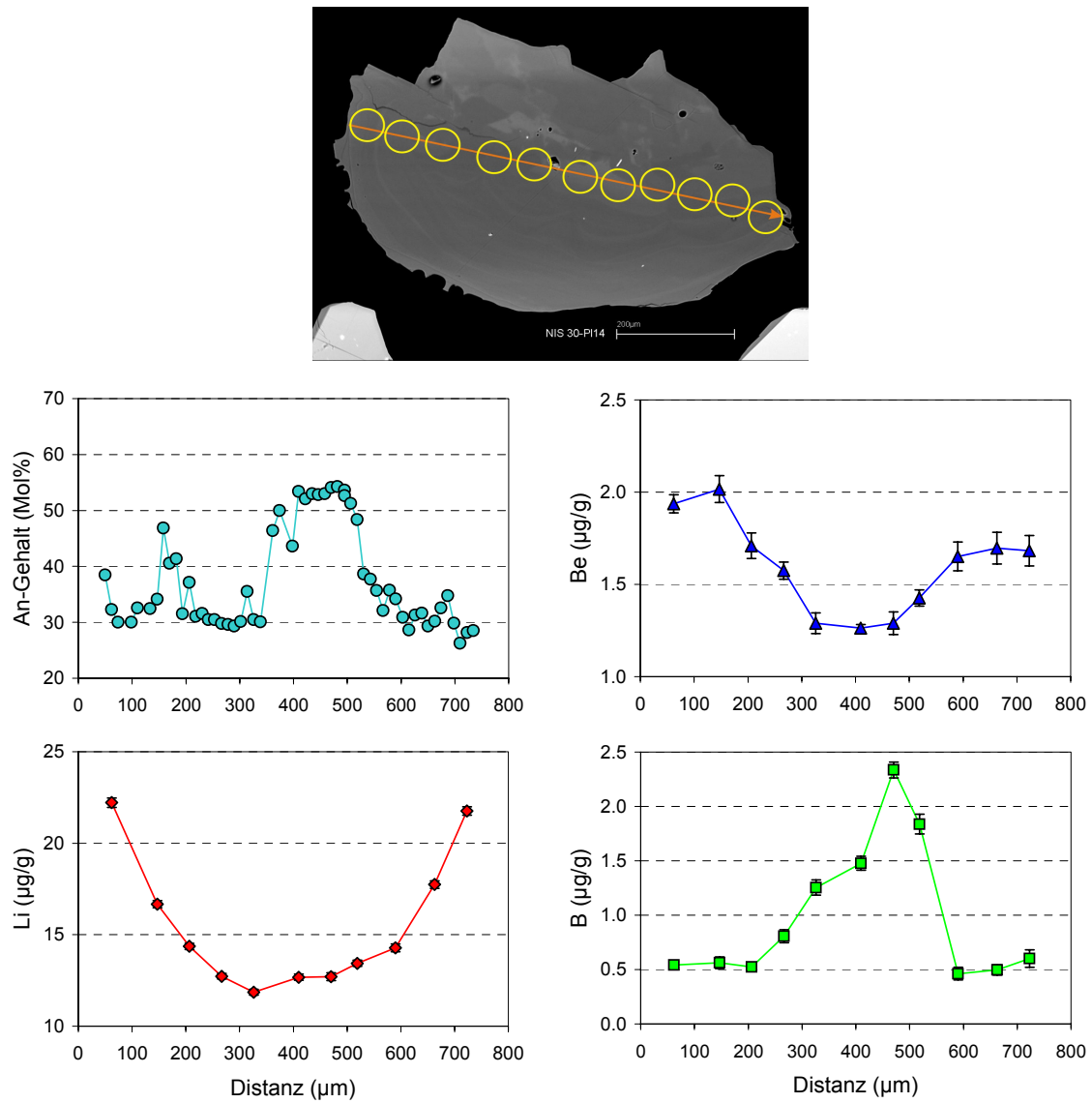


**Abb. 4.48.** Plagioklas NIS30-P13 (UP) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2a). Der Plagioklas ist zerbrochen. Im Diagramm liegt der Rand des Plagioklases auf der linken und der Kern auf der rechten Seite. Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte variieren im mittleren Bereich kaum und nehmen im äußersten Rand zu. Die Be- und B-Gehalte variieren kaum.



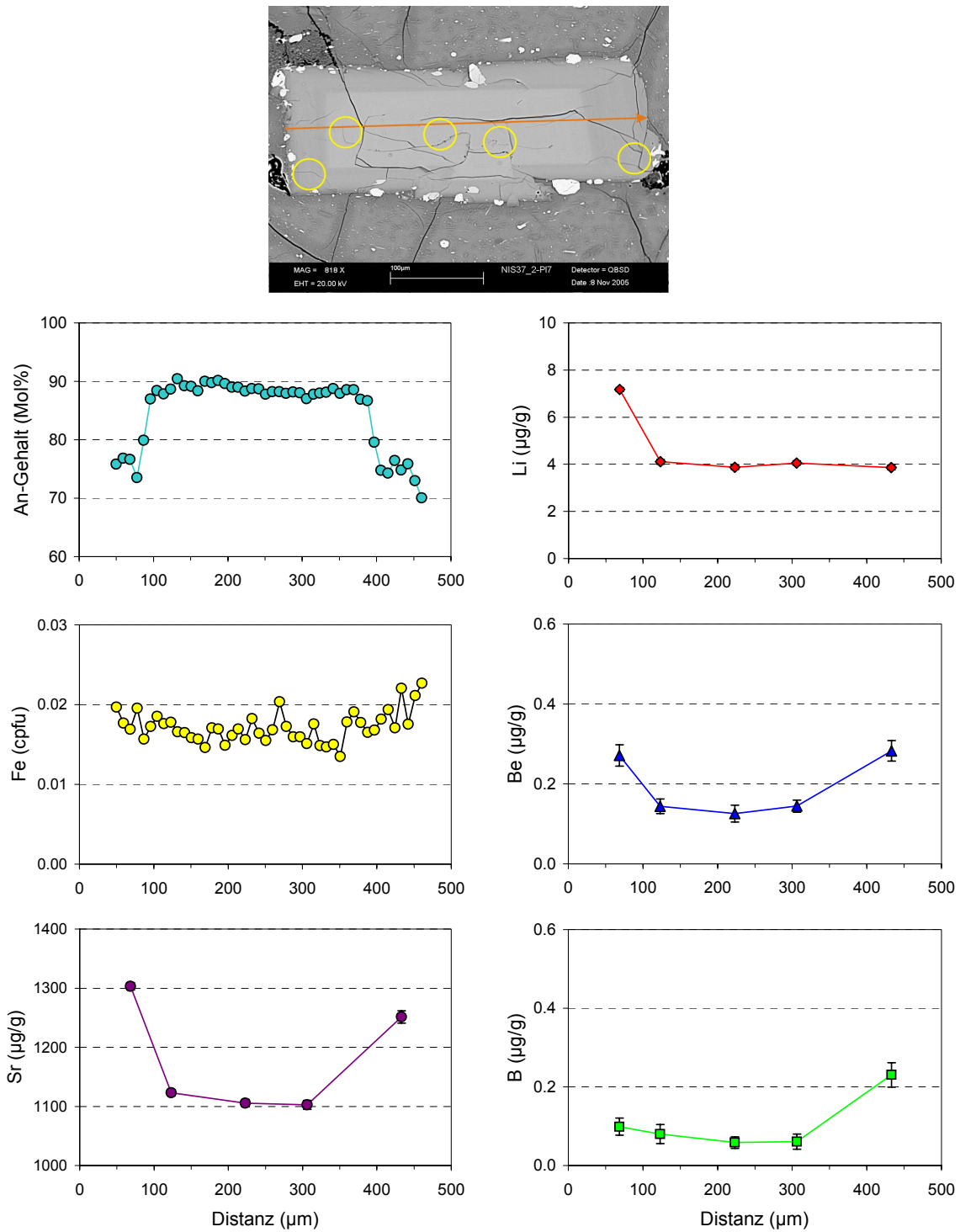


**Abb. 4.49.** Plagioklas NIS31-P12 (UP) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2a). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-Gehalte schwanken kaum. Die Be- und B-Gehalte haben die Tendenz zu leicht niedrigeren Gehalten im Kern.

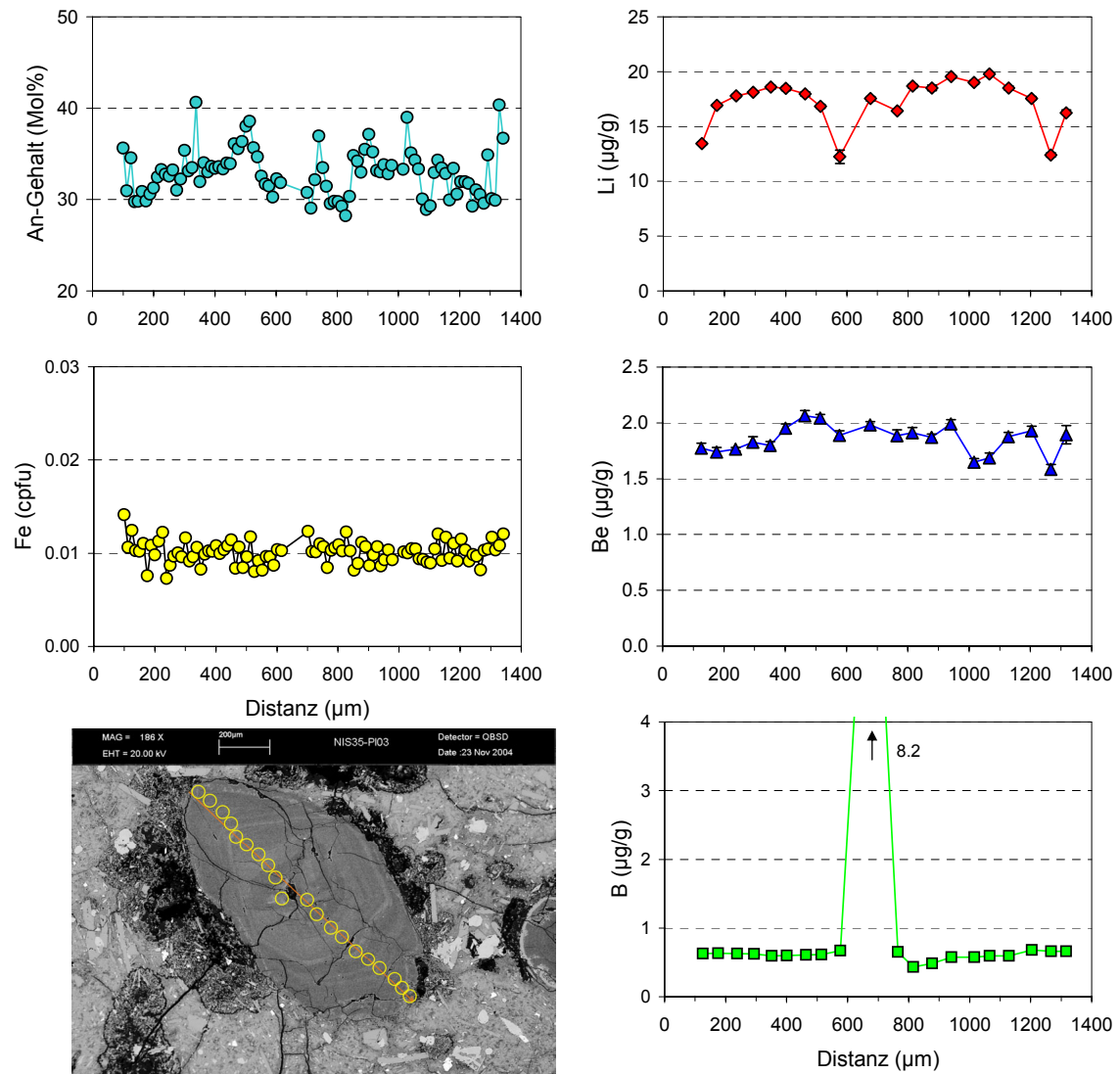


**Abb. 4.50.** Plagioklas NIS30-P114 (UP) ist fleckig zoniert mit Bereichen mit hohem An-Gehalt im Kern, umgeben von einem oszillierend zonierte Rand (Typ 3b). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li- und Be-Gehalte nehmen stetig von Rand zu Kern ab. Die Sr- und B-Gehalte sind im Kern am höchsten und nehmen zum Rand hin ab.

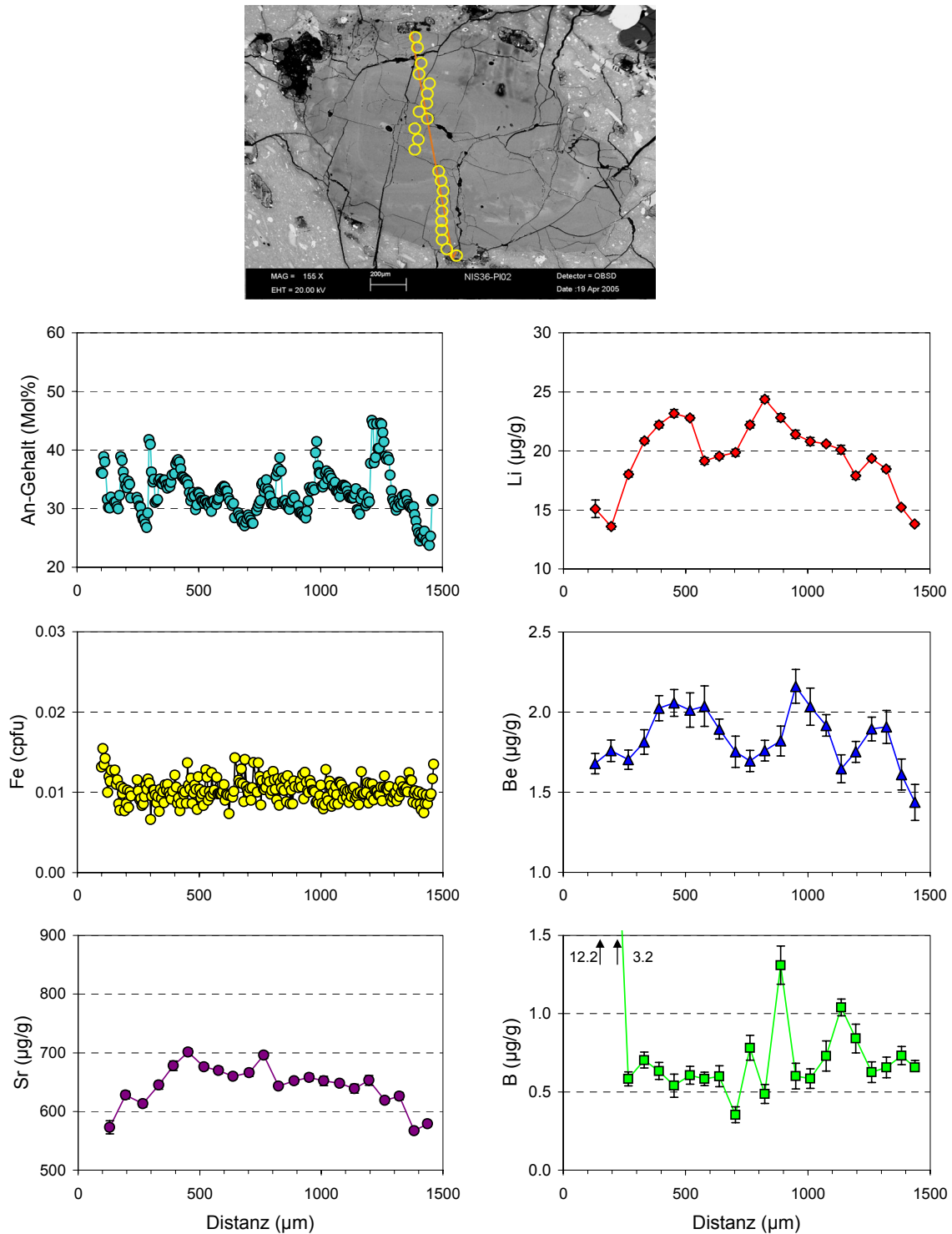
**Post caldera dacitic-rhyolitic domes (PCD)** Bei dieser Einheit wurden drei Dome mit unterschiedlichem Intrusionsalter beprobt. Die Dome enthalten oszillierend zonierte Plagioklase (Typ2a-2b) mit Li: 15-20  $\mu\text{g/g}$ , Be: 1.5-2  $\mu\text{g/g}$  und B: 0.5-0.8  $\mu\text{g/g}$ , deren Li-Gehalte zum äußeren Rand hin leicht abnehmen und teilweise auch in der Mitte einen kurzen Abfall (einzeln Messpunkt) zeigen (NIS35-Pl2: Abb. C.40, NIS35-Pl3: Abb. 4.52, NIS35-Pl5: Abb. C.41, NIS37-Pl21: Abb. C.52). Die Plagioklase (NIS36-Pl2: Abb. 4.53, Abb. C.45, NIS36-Pl5: Abb. C.46, Abb. C.47), die über einen breiteren An-Bereich oszillierend variieren und teilweise fleckige Partien mit hohen An-Gehalt haben, zeigen leicht höhere Li-Gehalte (19-30  $\mu\text{g/g}$ ). Bei NIS36-Pl6 (Abb. C.48) sind die Be-Gehalte (2-3  $\mu\text{g/g}$ ) im Kern höher als bei den restlichen Plagioklasen, ohne Zusammenhang zu den anderen Elementen. Die Plagioklase mit hohen An-Gehalten im Kern und niedrigeren Gehalten im Rand (Typ 3a und 3b), haben die Tendenz zu niedrigen Li- (13-16  $\mu\text{g/g}$ ) und Be- (0.7-1.5  $\mu\text{g/g}$ ) Gehalten im Kern und höheren Gehalten (Li: 15-20  $\mu\text{g/g}$ , Be: 1.5-1.9  $\mu\text{g/g}$ ) im Rand (NIS34-Pl4: Abb. C.39, NIS35-Pl6: Abb. C.42, NIS35-Pl8: Abb. C.44, NIS36-Pl1: Abb. 4.54, NIS37-Pl20: Abb. C.51). Die Li- und Be-Gehalte nehmen zum äußeren Rand hin ab. Bor variiert über einen Bereich von 0.5-1.5  $\mu\text{g/g}$ . Die invers zonierte Plagioklase (Typ 4b) mit niedrigeren An-Gehalten im Kern, gefolgt von einer Sieb-Struktur und umgeben von einem sehr schmalen Rand mit hohem An-Gehalt, haben hohe Gehalte an Lithium (10-23  $\mu\text{g/g}$ ) und Beryllium (1.2-2  $\mu\text{g/g}$ ) im Kern und niedrige Gehalte dieser Elemente (Li: 2-6  $\mu\text{g/g}$ , Be: 1.5-1.9  $\mu\text{g/g}$ ) im Sieb- und Randbereich (NIS35-Pl1: Abb. 4.55, NIS36-Pl7: Abb. C.49, Abb. C.50). (Der Plagioklas NIS36-Pl7 hat höhere Li-Gehalte als NIS35-Pl1, sie stammen von unterschiedlichen Domen.) Die B-Gehalte hingegen sind im Kern niedrig (0.5-2.0  $\mu\text{g/g}$ ) und im Sieb- und Randbereich hoch (3-5  $\mu\text{g/g}$ ), was zusätzlich mit dem erhöhten Anteil an Schmelze in den Analysen zu tun hat. Ein vereinzelter normal (Typ1) zonierter Plagioklas (NIS37-Pl7: Abb. 4.51) und die Plagioklase der Einschlüsse (Abb. C.53, Abb. C.54, Abb. C.55) haben hohe An-Gehalte verbunden mit niedrigen Gehalten an Li (4-7  $\mu\text{g/g}$ ), Be (0.1-0.3  $\mu\text{g/g}$ ) und B (0.1-0.3  $\mu\text{g/g}$ ).



**Abb. 4.51.** Plagioklas NIS37-PI7 (PCD) ist im An-Gehalt normal zoniert (Typ 1). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li-, Be-, B- und Sr-Gehalte nehmen zum Rand hin zu.

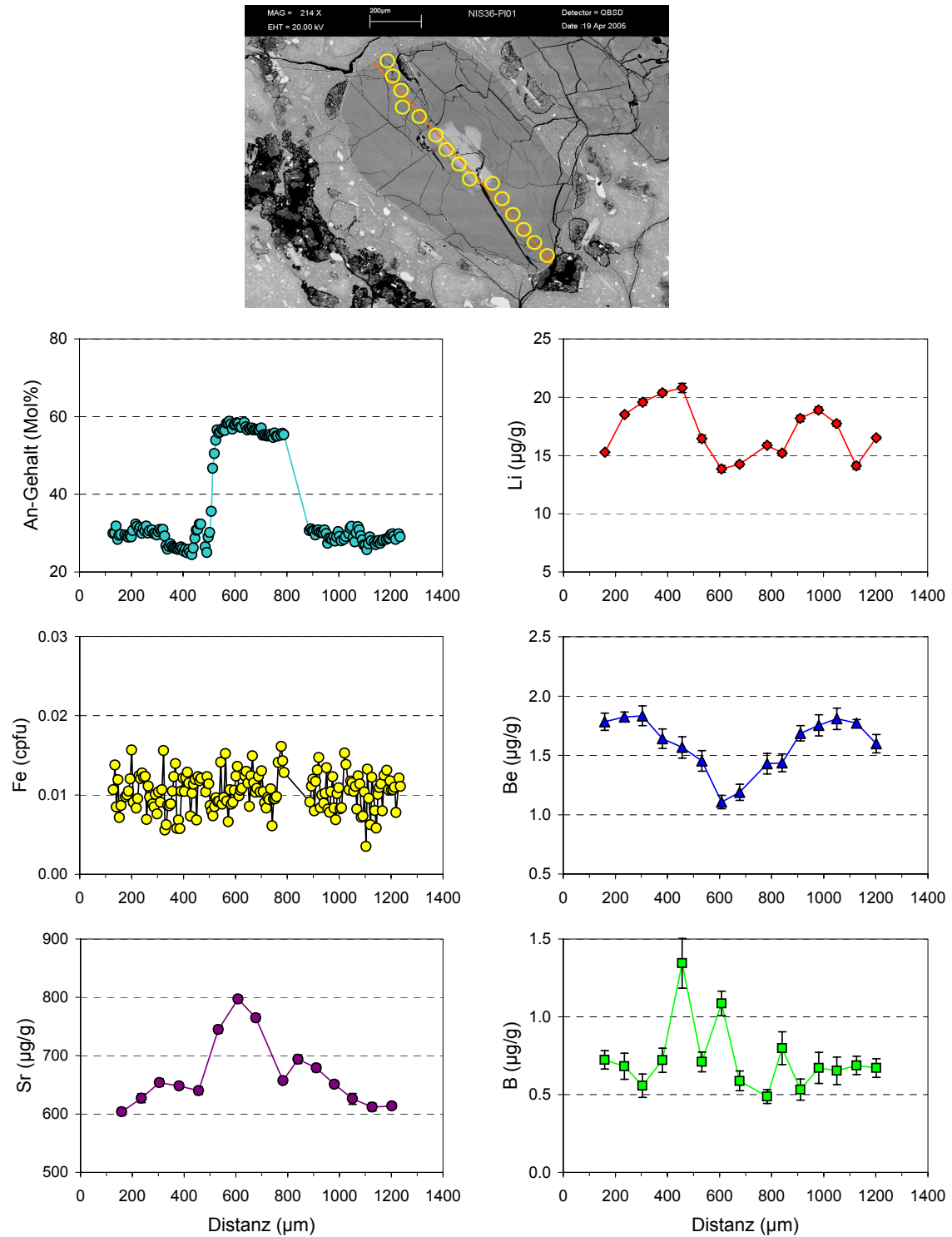


**Abb. 4.52.** Plagioklas NIS35-Pl3 (PCD) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert (Typ 2a). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li- und Be-Gehalte sind im Kern tendenziell höher als im Rand.

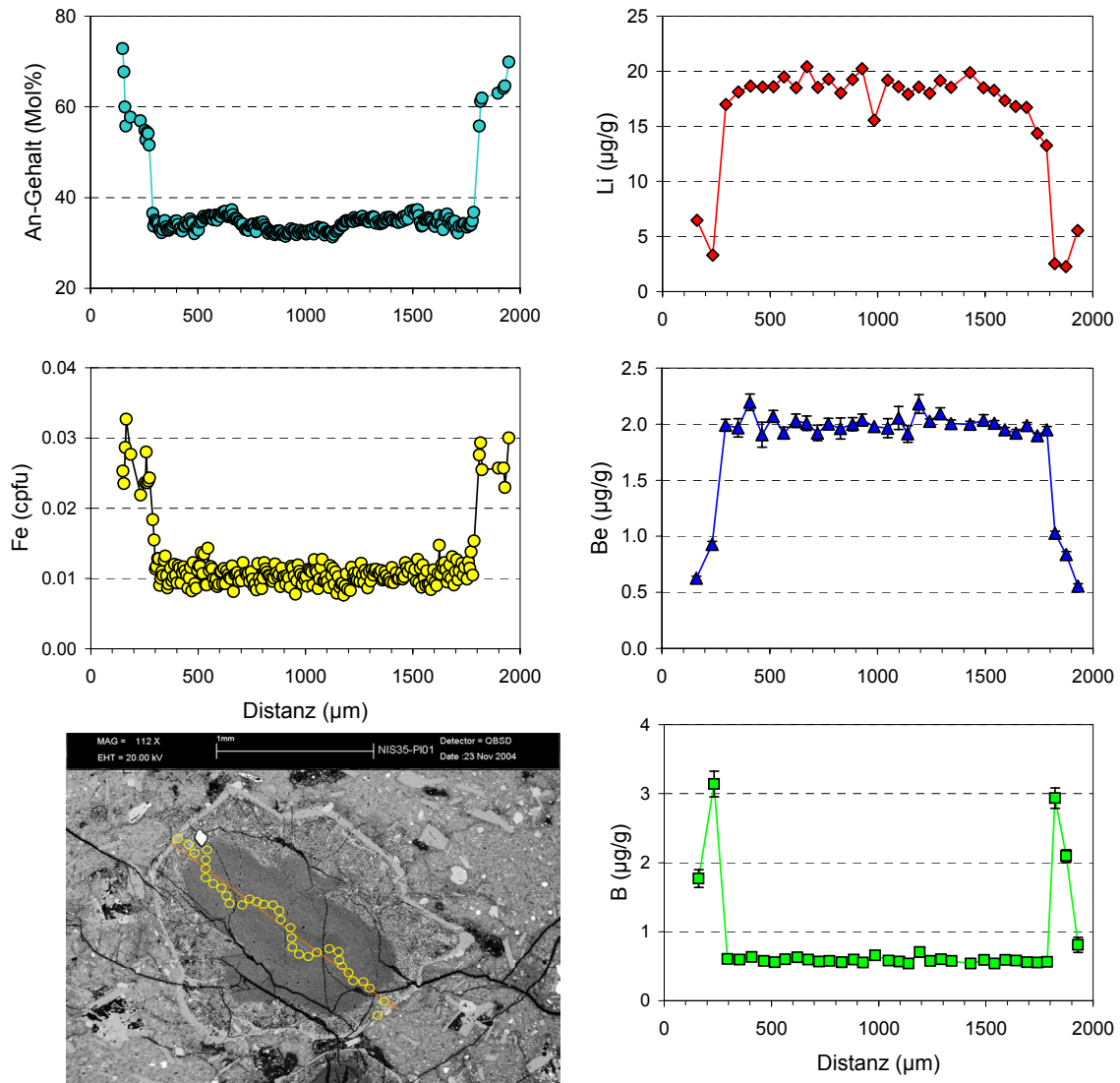


**Abb. 4.53.** Plagioklas NIS36-PI2b (PCD) ist im An-Gehalt oszillierend zoniert mit fleckigen Bereichen in der Zwischenzone (Typ 2b). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li- und Sr-Gehalte sind im Kern höher als im Randbereich. Die Be-Gehalte sind ebenfalls tendenziell im Kern erhöht.





**Abb. 4.54.** Plagioklas NIS36-P11 (PCD) hat im Kern die höchsten An-Gehalte und ist von einem oszillierenden Rand mit niedrigem An-Gehalt umgeben (Typ 3a). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li- und Be-Gehalte sind im Kern (mit hohem An-Gehalt) am niedrigsten und nehmen zum Rand hin zu. Im äußeren Randbereich sinken die Li-Konzentrationen wieder ab. Die Sr-Gehalte sind im Kern am höchsten.



**Abb. 4.55.** Plagioklas NIS35-P11 (PCD) ist im An-Gehalt invers zoniert mit einer Siebstruktur im mittleren Bereich des Plagioklas (Typ 4b). Die Li-, Be- und B-Gehalte wurden auf das An-Profil projiziert. Die Li- und Be-Gehalte sind im Kern am höchsten, die B-Gehalte am niedrigsten.

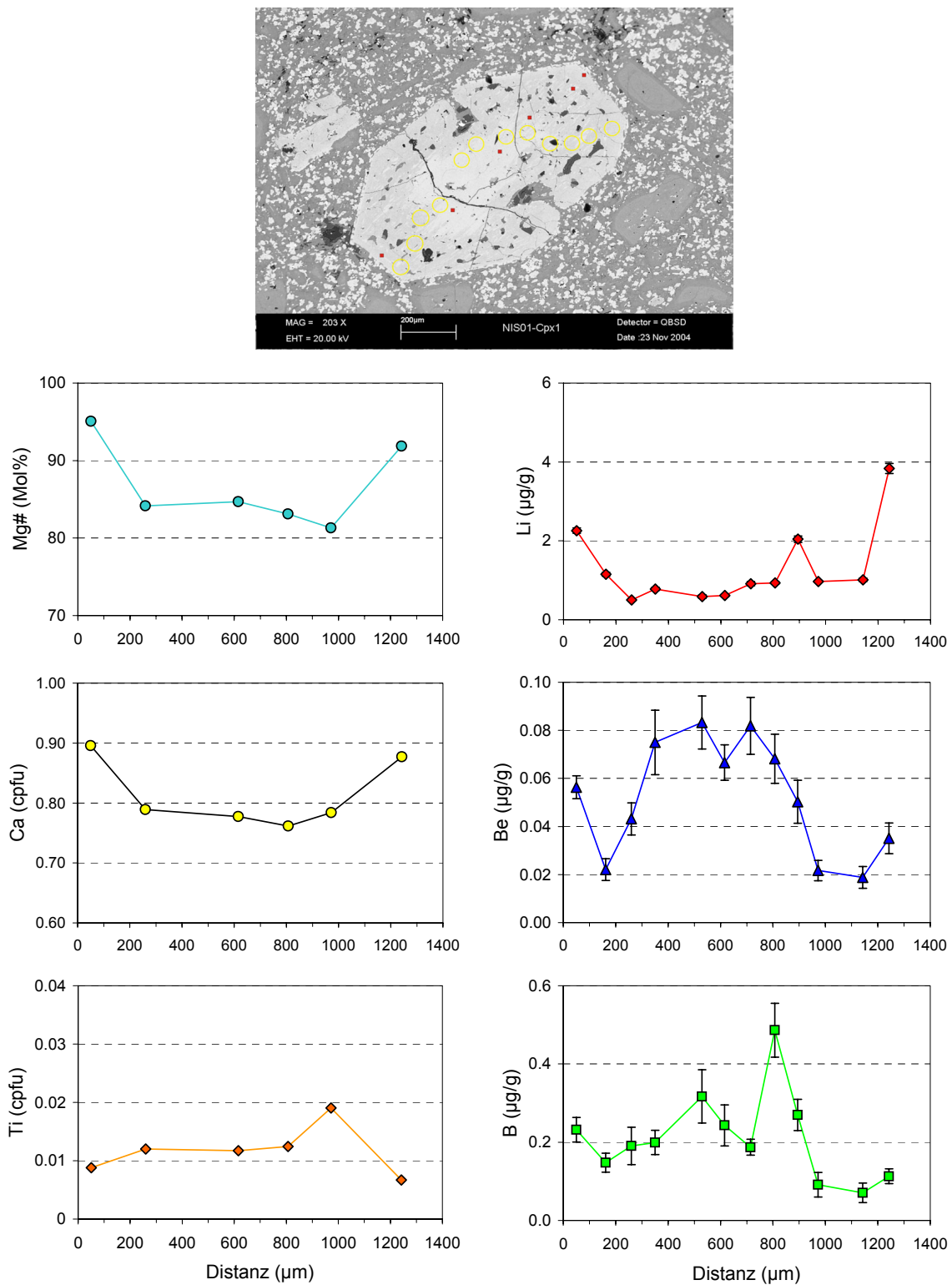
##### 4.2.2. Pyroxene (Cpx, Opx)

**Lower andesitic lavas (LAL)** Bei den Klinopyroxenen der LAL sind niedrige Li-Gehalte meist mit höheren Mg-Zahlen verbunden, während bei niedrigen Mg-Zahlen die Li-Gehalte oft höher sind. Die Klinopyroxene sind in der Mg-Zahl meist invers zoniert verbunden mit Li-Gehalte, die im Kern oft niedriger als im Randbereich sind (Abb. 4.56, Abb. 4.58). Die Be- und B-Gehalte hingegen sind tendenziell im Rand etwas niedriger als im Kern. Die Gehalte betragen Li: 0.5-4  $\mu\text{g/g}$ , Be: 0.1-0.8  $\mu\text{g/g}$  und B: 0.1-0.8  $\mu\text{g/g}$ . Bei Klinopyroxen, der einen Orthopyroxen umwächst, ist die Zonierung in den 3 Elementen sehr diffus (Abb. 4.57). Bei starker Zonierung in den Mg-Zahlen ist auch die Zonierung im Gehalt der 3 Elemente stärker ausgeprägt.

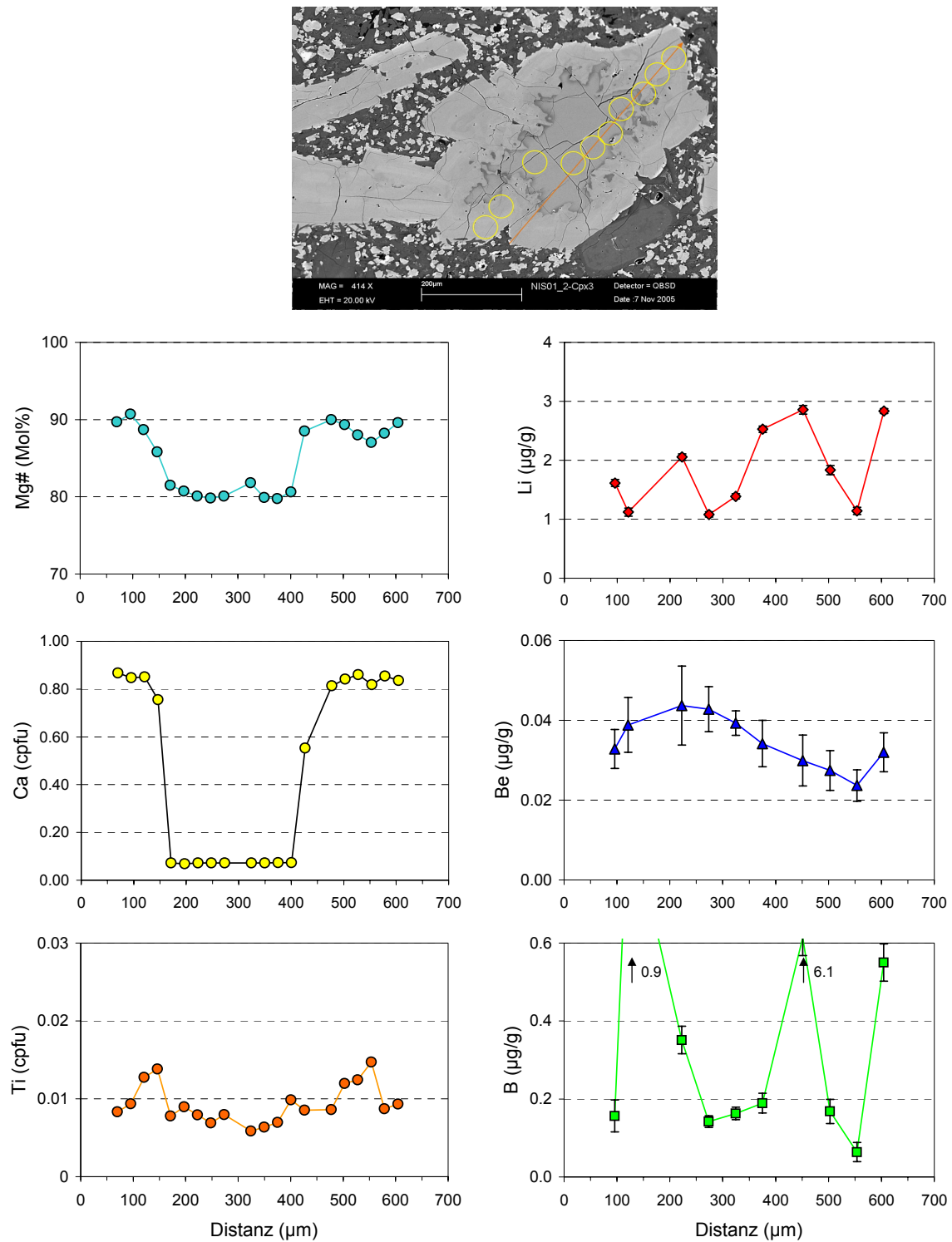
**Lower dacitic lavas (LDL)** Klinopyroxen Cpx1 (Abb. 4.59) der LDL ist in den Mg-Zahlen fast normal zoniert, mit leicht niedrigeren Werte im Randbereich. Im BSE-Bild zeichnet sich allerdings eine Kern-Rand Struktur ab. Der Li-Gehalt steigt auf der einen Randseite stark an (10-15  $\mu\text{g/g}$ ), während er im restlichen Klinopyroxen um Werte von 1 bis 3  $\mu\text{g/g}$  schwankt. Klinopyroxen Cpx2 (Abb. 4.60) ist in der Mg-Zahl invers (höhere Mg# im Randbereich) zoniert. Die Li- (7-16  $\mu\text{g/g}$ ) und Be-Gehalte (0.07-0.12  $\mu\text{g/g}$ ) nehmen vom Kern zum Rand hin zu. Bei Bor (0.2-0.3  $\mu\text{g/g}$ ) ist dieser Trend weniger stark ausgeprägt.

**Middle andesitic lavas (MAL)** Die Mg#-Zonierung der Klinopyroxene der MAL sind relativ schwach ausgeprägt. Die Li-Gehalte von Cpx1 (Abb. 4.61) sind im Kern (2  $\mu\text{g/g}$ ) niedriger als am Rand (5  $\mu\text{g/g}$ ), während die Be-Gehalte im Kern (0.1  $\mu\text{g/g}$ ) höher sind als am Rand (0.05  $\mu\text{g/g}$ ). Die B-Gehalte variieren zwischen 0.2 und 0.5  $\mu\text{g/g}$ . Bei Cpx2 (Abb. 4.62) schwanken die Gehalte um Li (4-11  $\mu\text{g/g}$ ), Be (0.09-0.11  $\mu\text{g/g}$ ) und B (0.3-0.5  $\mu\text{g/g}$ ). Bei Cpx1 aus Probe NIS7\_3 (diese stammen aus einem anderen Schriff NIS07, Kapitel 4.3), der auch unter den Verwachsungen beschrieben ist, sind die Gehalte an Li (10-15  $\mu\text{g/g}$ ), Be (0.06  $\mu\text{g/g}$ ) und B (0.2  $\mu\text{g/g}$ ) im Rand höher als im Kern (Li: 2-3  $\mu\text{g/g}$ , Be: 0.4  $\mu\text{g/g}$ , B: 0.14-0.16  $\mu\text{g/g}$ ).

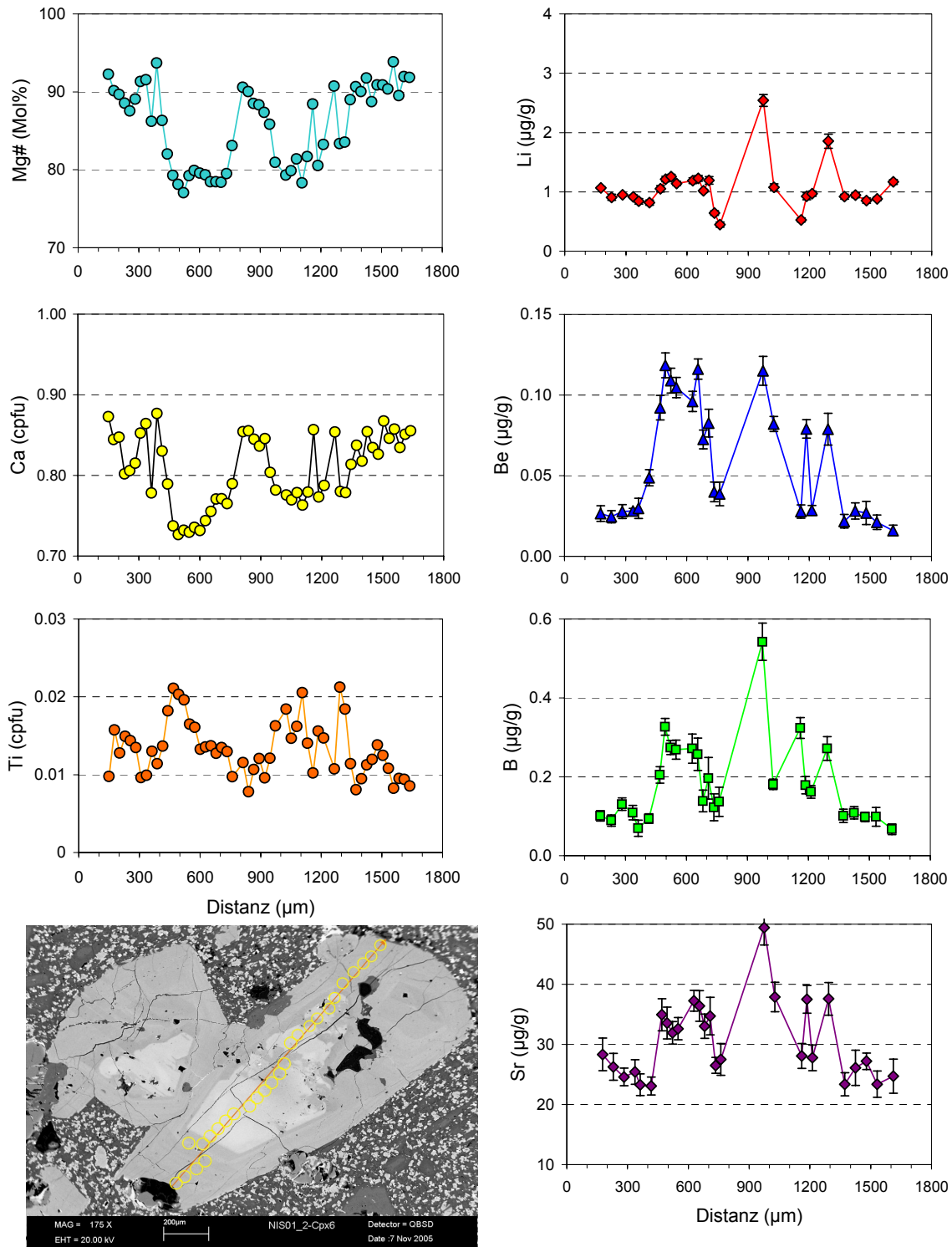
**Middle rhyolitic lava (MRL)** Bei den MRL treten sowohl Orthopyroxene, als auch vereinzelt Klinopyroxene auf. Die Orthopyroxene sind in ihrer Mg-Zahl invers und normal zoniert (Abb. 4.63, Abb. 4.64). In beiden Fällen ist die Li-Konzentration im Kern niedriger (4-7  $\mu\text{g/g}$ ) als im Randbereich (8-11  $\mu\text{g/g}$ ). Die Gehalte an Be und B betragen 0.05-0.1  $\mu\text{g/g}$  und 0.2-0.4  $\mu\text{g/g}$ . Bei Opx4 steigen die Be- und B-Gehalte leicht zum Rand hin an. Der Klinopyroxen (Abb. 4.65) hat vom Kerninneren nach außen abfallende Mg-Zahlen, die im äußeren Rand über die Werte im Kern steigen. Die Li-Profile sind dem gegeläufig. Im Kern liegen die Li-Konzentrationen bei 10  $\mu\text{g/g}$ , steigen in einer Zwischenzone auf 13-14  $\mu\text{g/g}$  an und sinken am Rand auf 8-9  $\mu\text{g/g}$  ab. Die Be- und B-Gehalte schwanken um 0.04-0.2  $\mu\text{g/g}$  und 0.2-2  $\mu\text{g/g}$ .



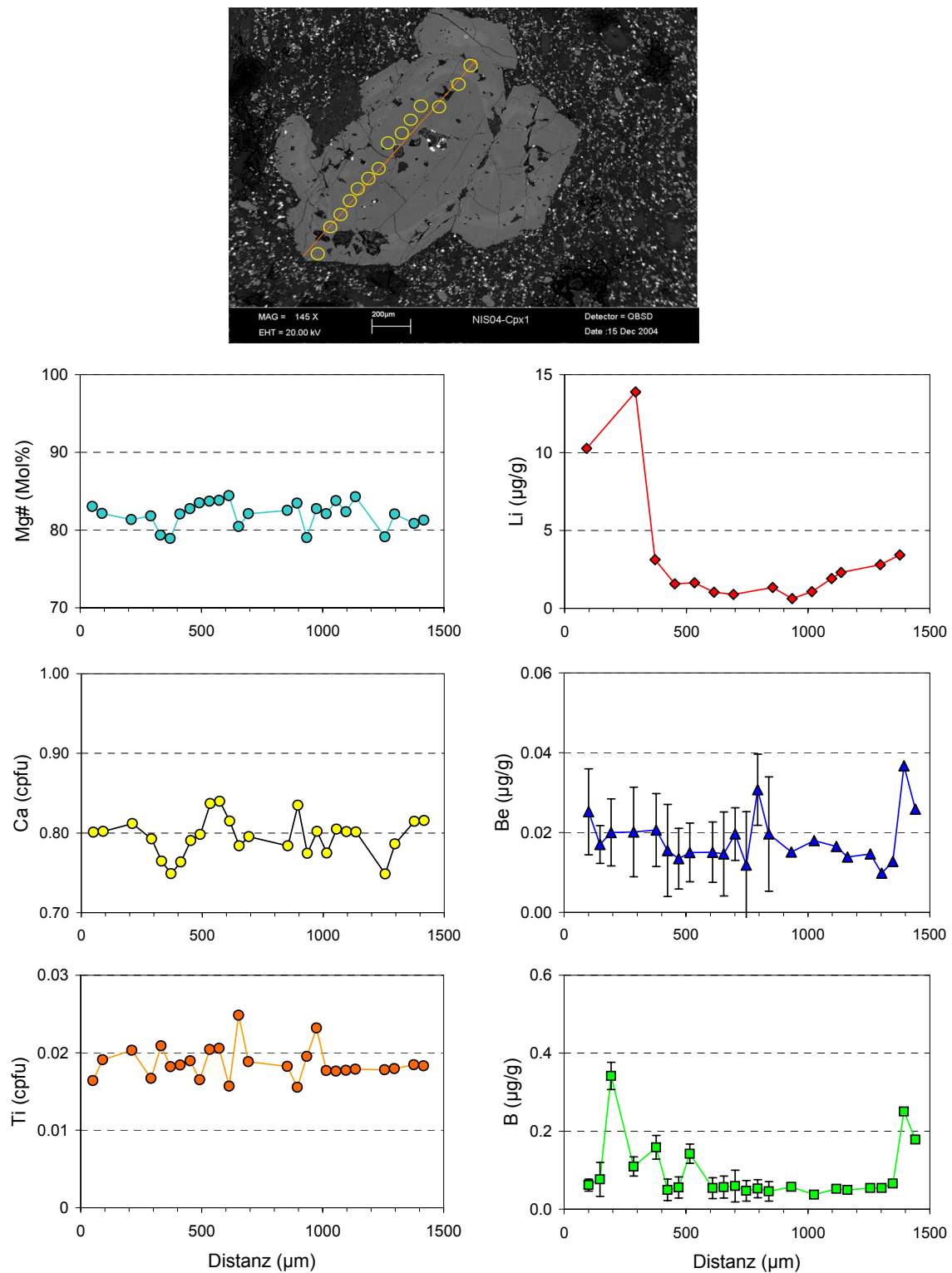
**Abb. 4.56.** Klinopyroxen NIS01-Cpx1 (LAL) ist in den Mg-Zahlen invers zoniert. Die Li-Gehalte sind im Kern niedriger und steigen zum Rand hin an. Die Be- und B-Gehalte hingegen sind im Kern erhöht (Be zusätzlich im äußersten Rand).



**Abb. 4.57.** Klinopyroxen NIS01\_2-Cpx3 (LAL) besteht aus einem Orthopyroxen der von einem Klinopyroxen umwachsen wird. Die Li-, Be- und B-Gehalte variieren relativ unsystematisch.

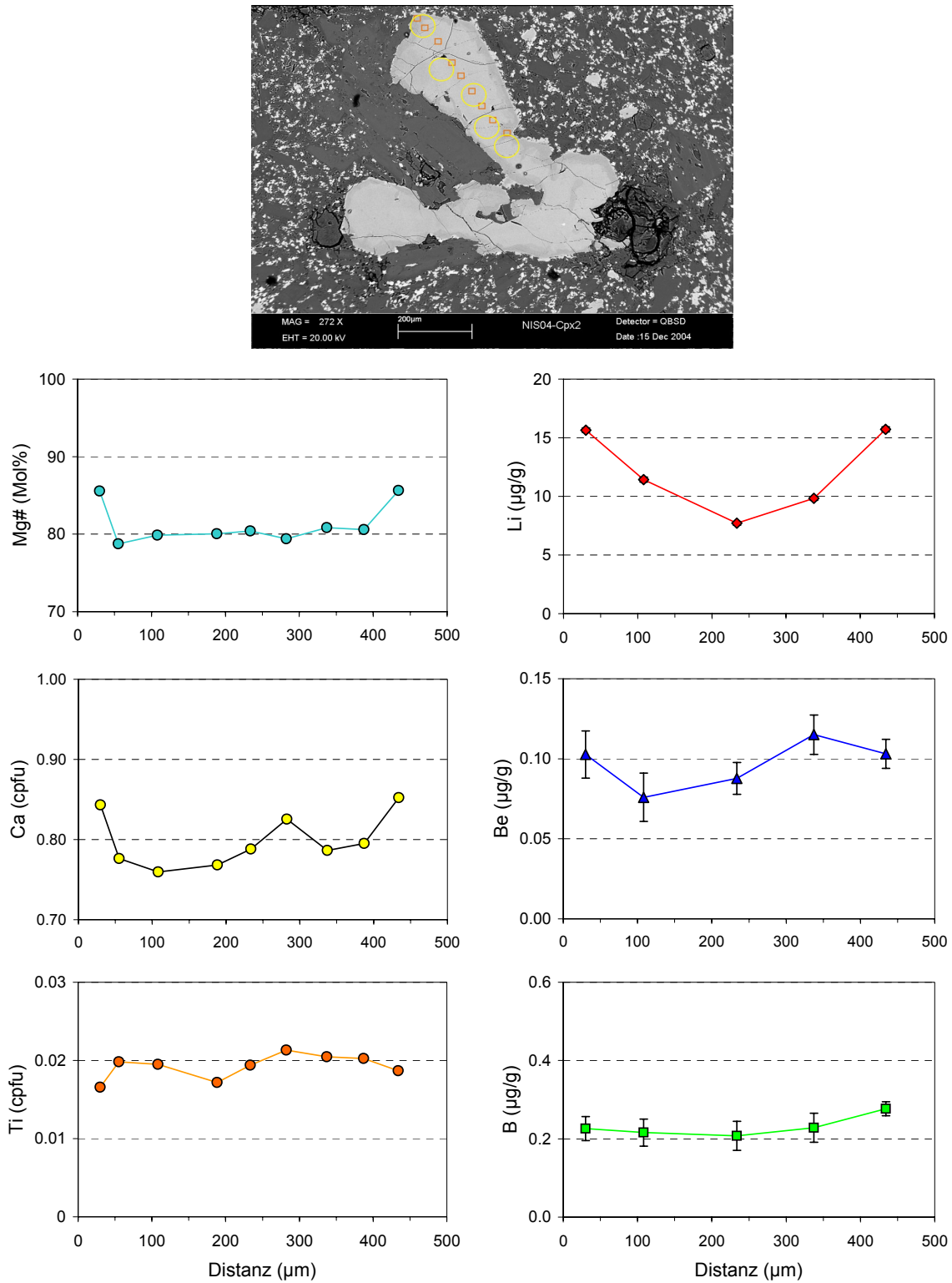


**Abb. 4.58.** Klinopyroxen NIS01\_2-Cpx6 (LAL) ist im Mg# stark zoniert und zeigt niedrigeren Werte im Kern. Die Li-, Be-, Sr- und B-Gehalte sind in den im BSE-Bild hell erscheinenden Zonen (verbunden mit niedrigeren Mg-Zahlen) höher gegenüber dem Rand. Ein im Li-Gehalt stark erhöhter Messpunkt ( $2.5 \mu\text{g/g}$ ) hat auch erhöhte Be-, B- und Sr-Konzentrationen.

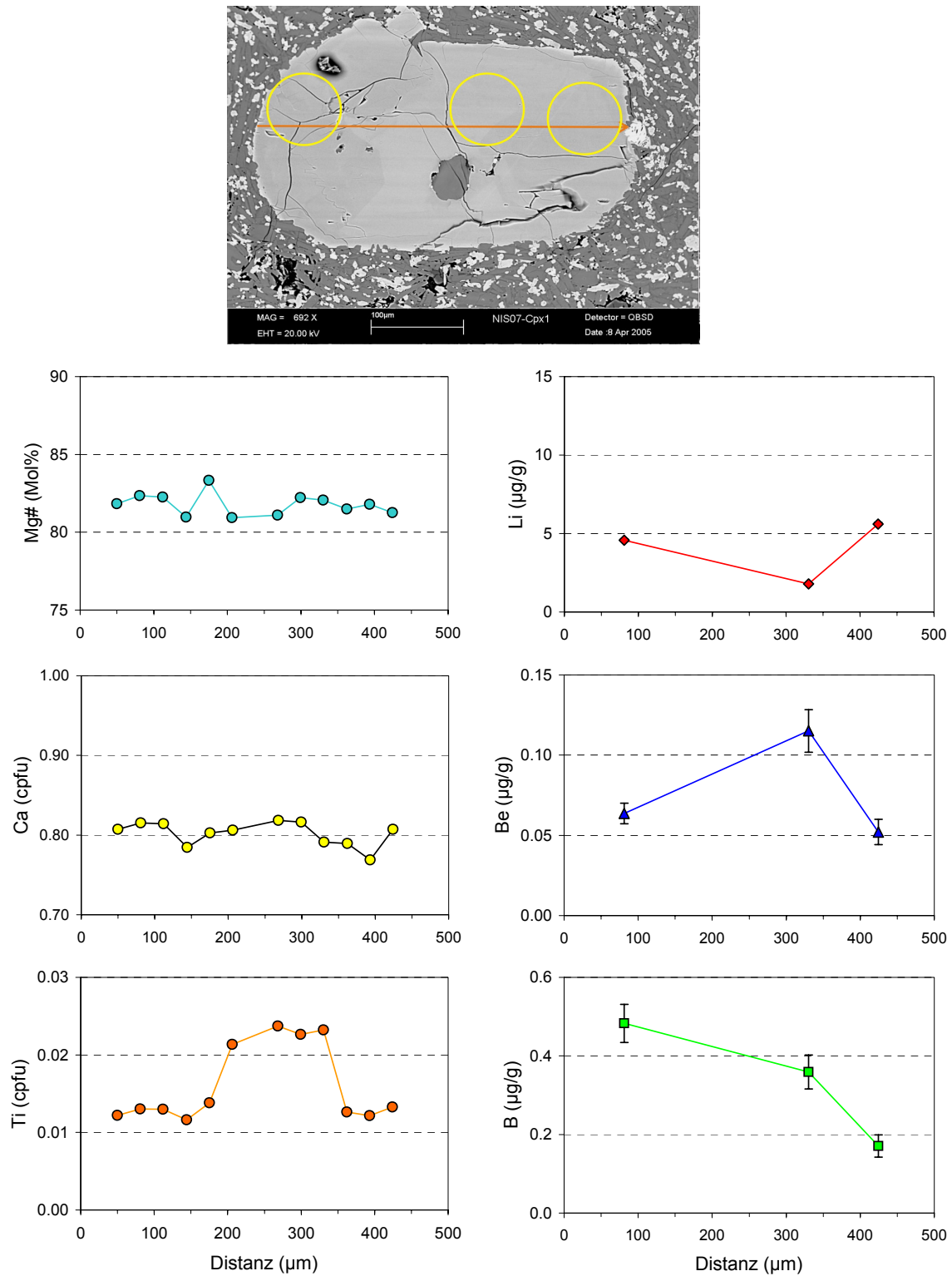


**Abb. 4.59.** Klinopyroxen NIS04-Cpx1 (LDL) ist in den Mg-Zahlen nur schwach zoniert. Im BSE-Bild erkennt man, dass die Zone zwischen Kern und Rand von Schmelzeinschlüssen durchzogen ist. Die Li-, Be- und B-Gehalte sind im Rand tendenziell höher. Die Fehlerbalken bei den Be- und B-Profilen sind in der linken Hälfte des Diagramms größer, da die Zählzeiten der Analysen später erhöht wurden.

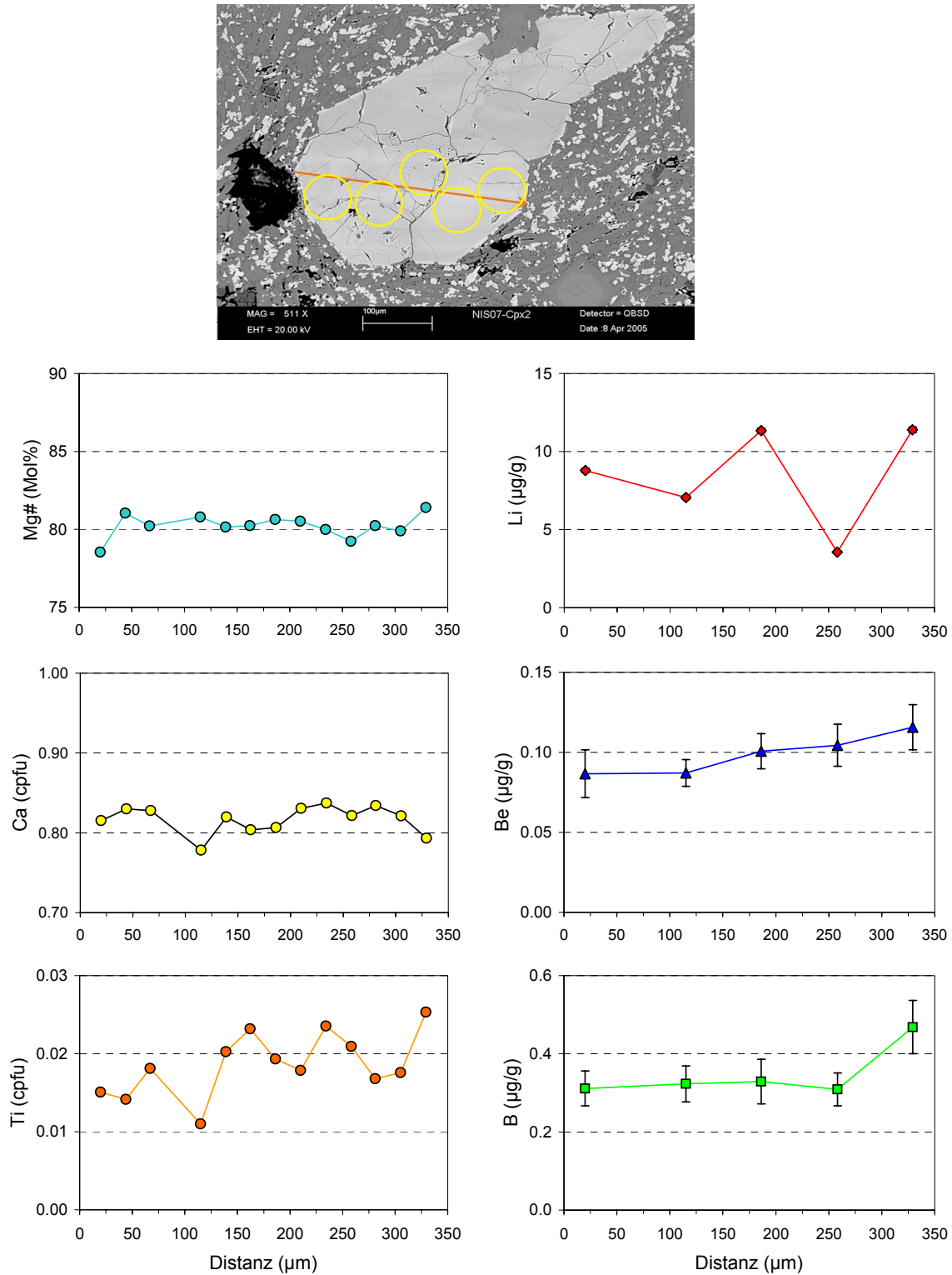




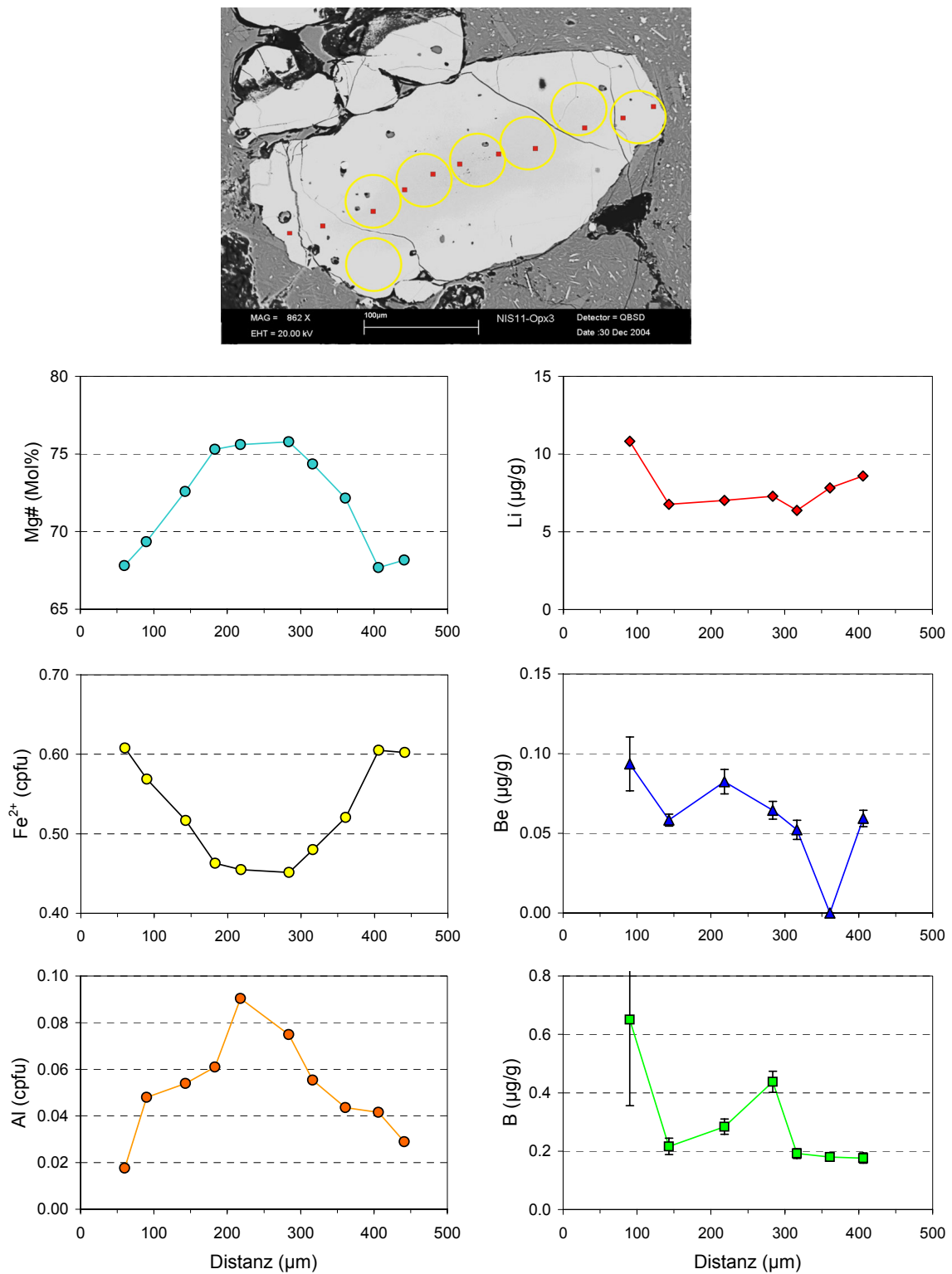
**Abb. 4.60.** Klinopyroxen NIS04-Cpx2 (LDL) ist im Mg# invers zoniert und zeigt niedrigere Werte im Kern. Die Li-Gehalte sind im Kern niedriger und nehmen zum Rand hin zu. Die Be- und B-Gehalte variieren nur schwach.



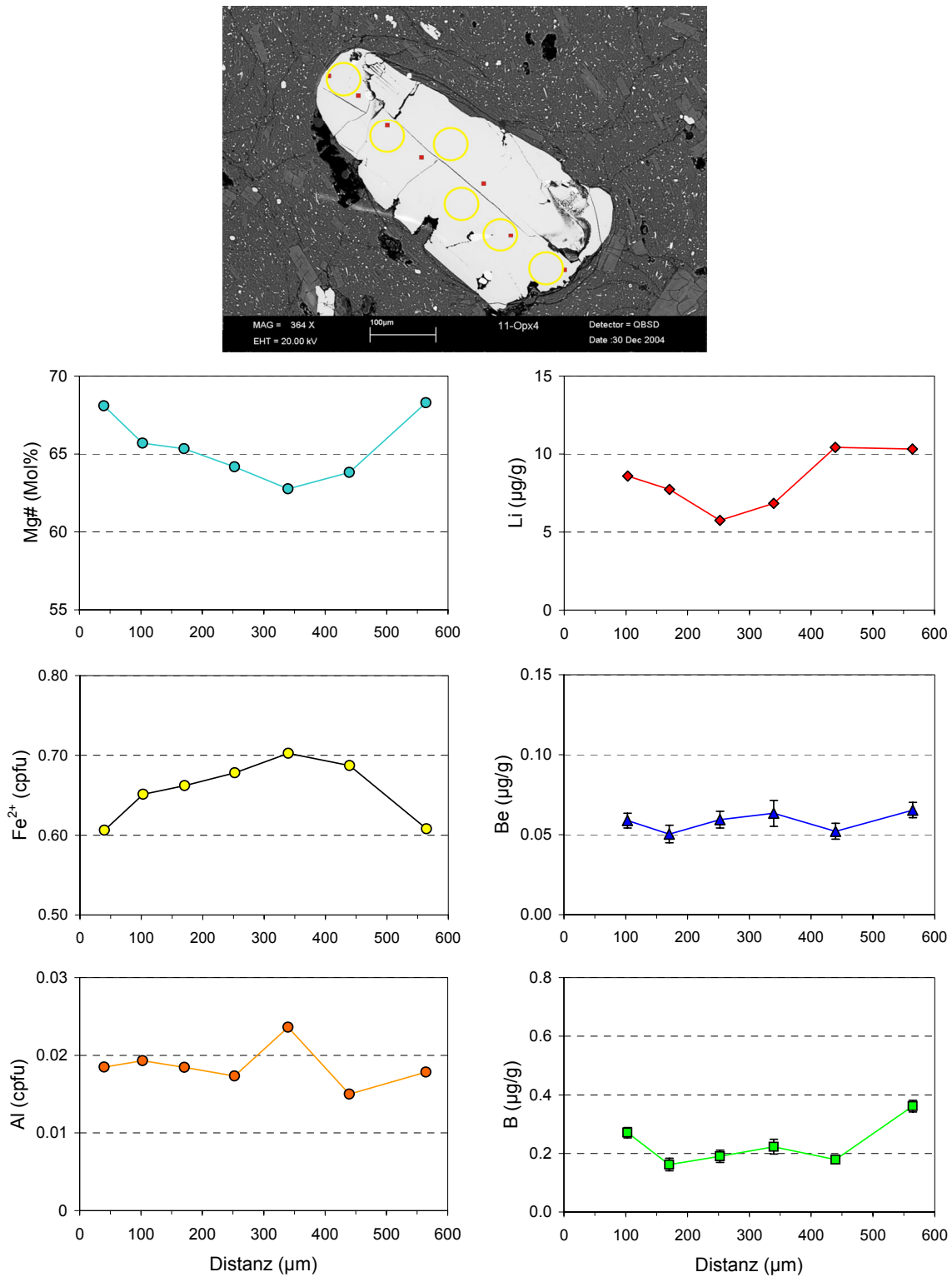
**Abb. 4.61.** Klinopyroxen NIS07-Cpx1 (MAL) ist in der Mg-Zahl fast gar nicht zoniert. Die Li-Gehalte sind im Kern niedriger als im Rand. Die Be-Gehalte sind im Kern höher.



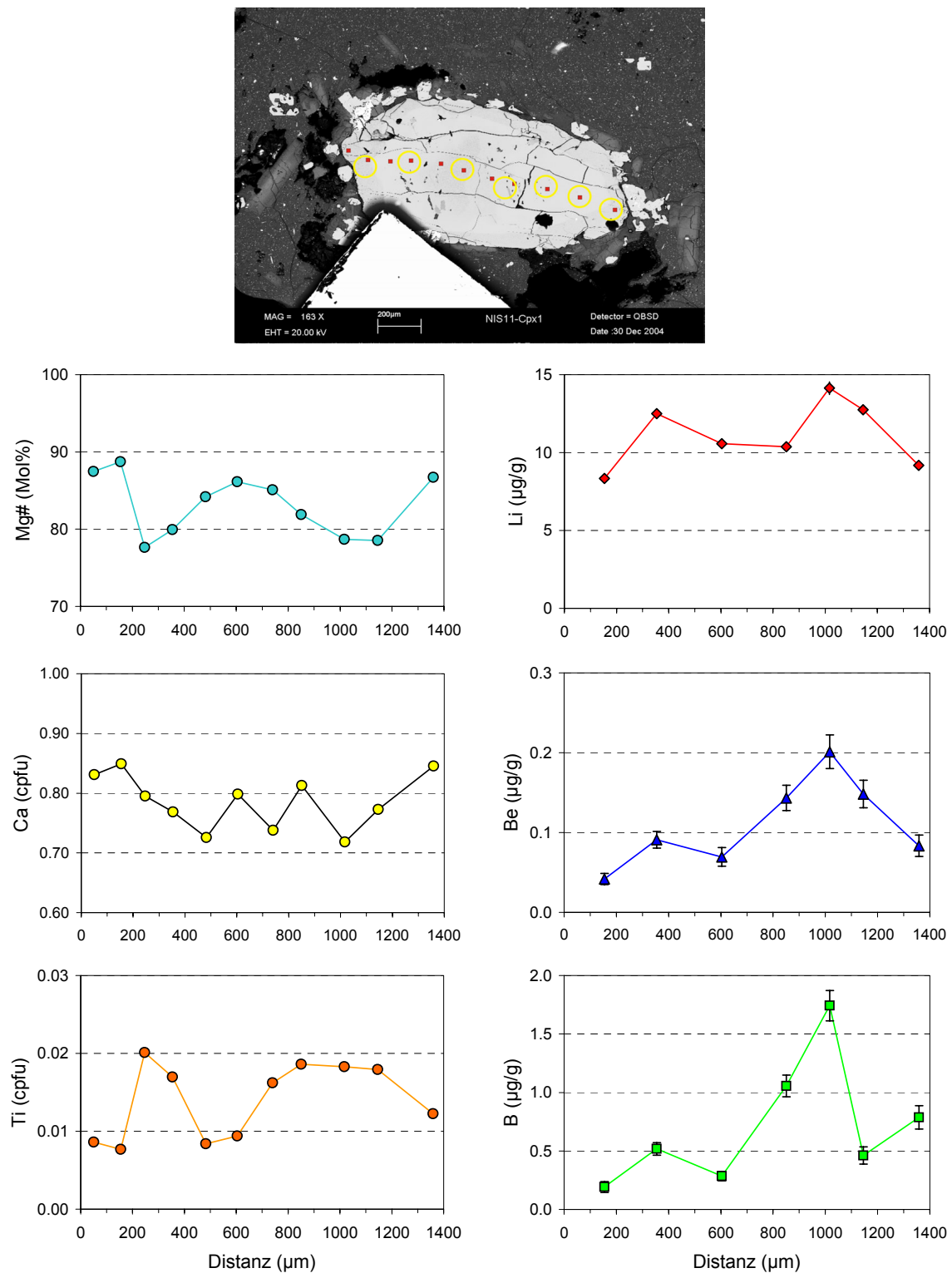
**Abb. 4.62.** Klinopyroxen NIS07-Cpx2 (MAL) hat relativ homogene Mg-Zahlen. Die Li-, Be- und B-Profile sehen unsystematisch aus.



**Abb. 4.63.** Orthopyroxen NIS11-Opx3 (MRL) ist in der Mg-Zahl fast gar nicht zoniert. Die Li-Gehalte sind im Kern niedriger als im Rand. Die Be-Gehalte sind im Kern höher. (Das Profil verläuft im BSE-Bild von links nach rechts.)



**Abb. 4.64.** Orthopyroxen NIS11-Opx4 (MRL) ist in der Mg-Zahl invers zoniert und zeigt zum Rand hin steigende Werte. Die Li-Gehalte sind im Kern niedriger als im Rand. Die Be- und B-Gehalte haben ebenfalls die Tendenz zu höheren Gehalten im Rand. (Das Profil verläuft im BSE-Bild von links nach rechts.)

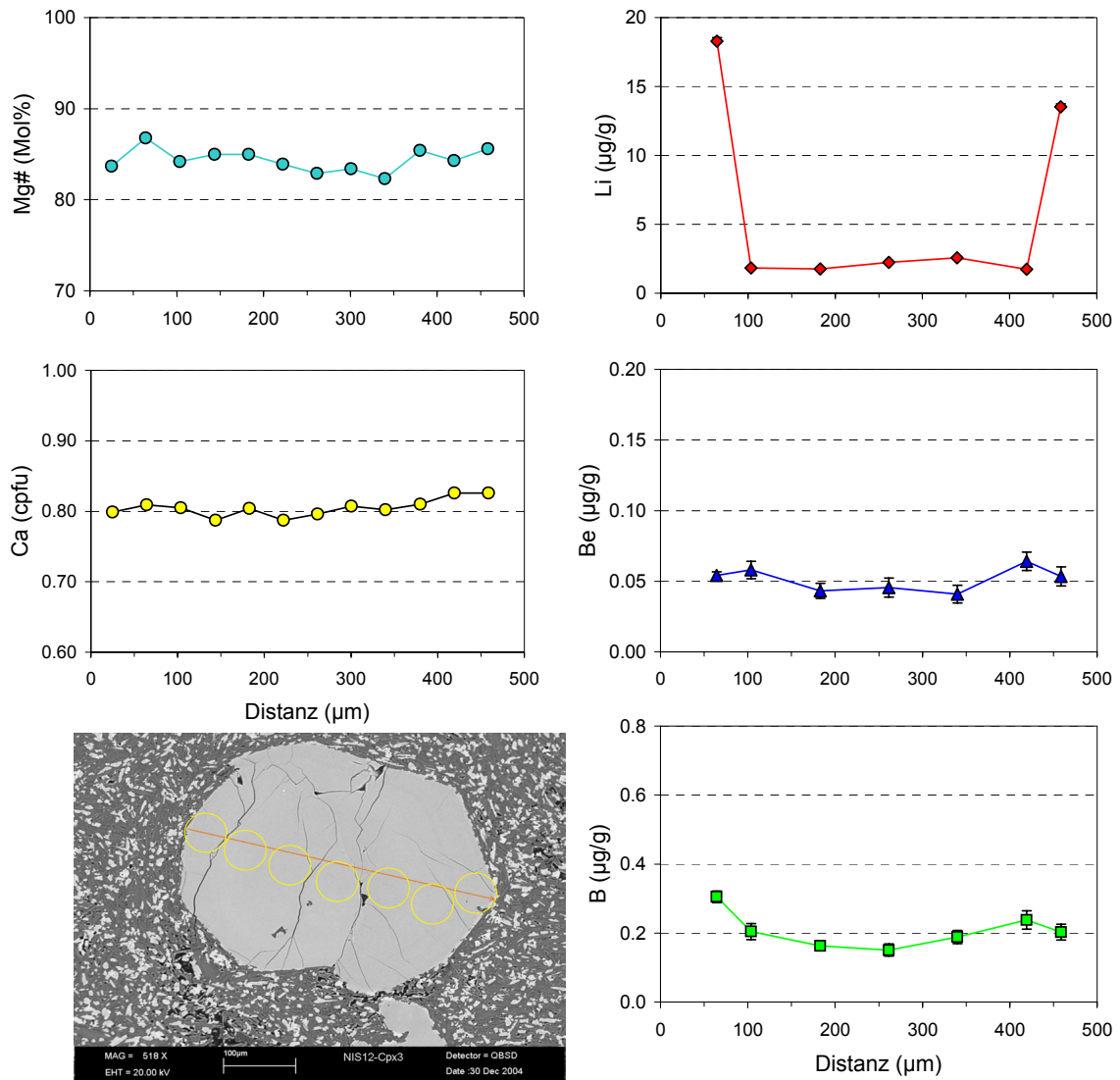


**Abb. 4.65.** Klinopyroxen NIS11-Cpx1 (MRL) hat die niedrigsten Mg-Zahlen in der Zone zwischen Kern und Rand und ist auf diese Weise von Rand zur Zwischenzone normal und im Rand mit ansteigenden Mg-Zahlen invers zoniert. Die Li-Gehalte sind in der Zone zwischen Kern und Rand am höchsten und fallen zum Rand hin stärker ab als zum Kern. Die Be-Gehalte sind ebenfalls leicht in der Zwischenzone erhöht. (Das Profil verläuft im BSE-Bild von links nach rechts.)

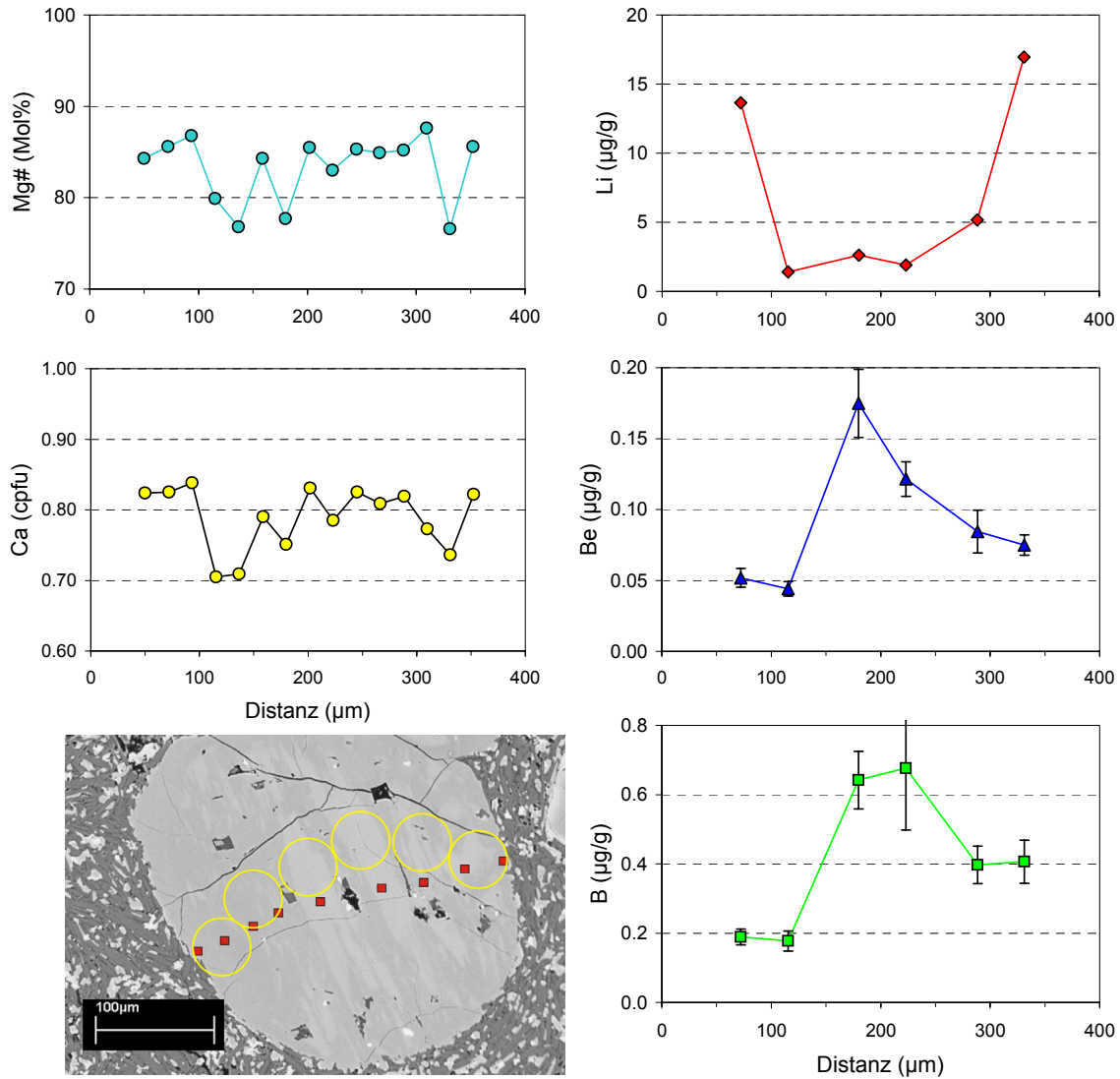
**Upper andesitic lavas (UAL)** In den UAL sind überwiegend in der Mg-Zahl unsystematisch zonierte (Typ 2) Klinopyroxene enthalten. Bei NIS12 liegen die Li-Gehalte bei 2-5  $\mu\text{g/g}$  im Kern und steigen in den äußersten Messpunkt auf 14-19  $\mu\text{g/g}$  an (Abb. 4.66, Abb. 4.67). Die Be- und B-Gehalte tendieren mal zu höheren Gehalten im Kern, mal im Rand und schwanken um 0.05-0.15  $\mu\text{g/g}$  bzw. 0.2-0.6  $\mu\text{g/g}$ . In NIS14 wurde nur ein Klinopyroxen (Abb. 4.68) analysiert. Er ist normal zoniert und hat Li-, Be- und B-Gehalte von Li (17-21  $\mu\text{g/g}$ ), Be (0.1-0.2  $\mu\text{g/g}$ ) und B (0.4-0.6  $\mu\text{g/g}$ ). Die Li-Gehalte steigen auf einer Randseite auf 36  $\mu\text{g/g}$  an. Die Klinopyroxene von NIS15 sind normal zoniert (Abb. 4.69). Die Li-Gehalte betragen 2-5  $\mu\text{g/g}$  im Kern und steigen im äußeren Rand auf 12-17  $\mu\text{g/g}$  an. Die Gehalte von Be (0.05-0.1  $\mu\text{g/g}$ ) und B (0.1-0.3) schwanken. Ein Klinopyroxen von Probe 15\_2-Cpx1 (ein weiterer Dünnschliff von NIS15) enthält einen Kern aus Orthopyroxen (Abb. 4.70). Der umrandende Klinopyroxen hat zum Kern hin abnehmende Mg-Zahlen. Die Li-, Be- und B-Gehalte schwanken um Li (5-10  $\mu\text{g/g}$ ), Be (0.03-0.1  $\mu\text{g/g}$ ) und B (0.1-0.3  $\mu\text{g/g}$ ).

**Upper dacitic lavas (UDL)** Die UDL enthält sowohl Klino- als auch Orthopyroxene. Die Klinopyroxene (Abb. 4.71, Abb. 4.72) sind normal zoniert und haben niedrige Li-Gehalte im Kern (3-5 bzw. 8  $\mu\text{g/g}$ ) und hohe im Rand (12-17  $\mu\text{g/g}$ ). Die Be-Gehalte sind ebenfalls tendenziell im Kern niedriger (0.15-0.19  $\mu\text{g/g}$ ) als im Rand (0.25-0.35  $\mu\text{g/g}$ ). Die B-Gehalte schwanken zwischen 0.2 und 0.6  $\mu\text{g/g}$ . Ein Klinopyroxen (Abb. 4.72) mit gegenüber den anderen erhöhten Li-Gehalten, hat im Kern hohe B-Gehalte von 1-1.5  $\mu\text{g/g}$ . Der gemessene Orthopyroxen (Abb. 4.73) ist ebenfalls normal zoniert. Die Li-, Be- und B-Gehalte schwanken um Li (20-35 (50)  $\mu\text{g/g}$ ), Be (0.05-0.1  $\mu\text{g/g}$ ) und B (0.1-0.4  $\mu\text{g/g}$ ).

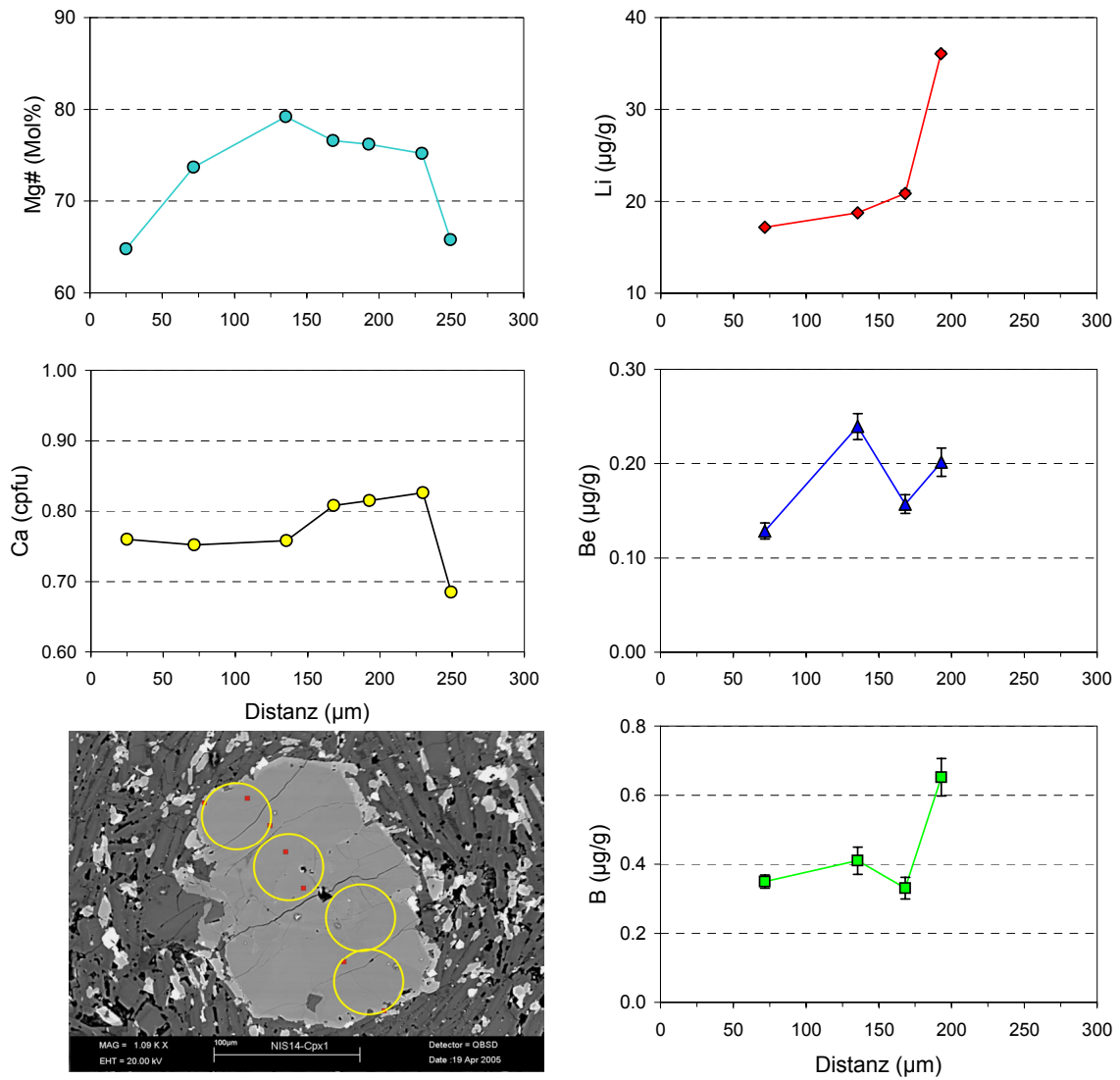




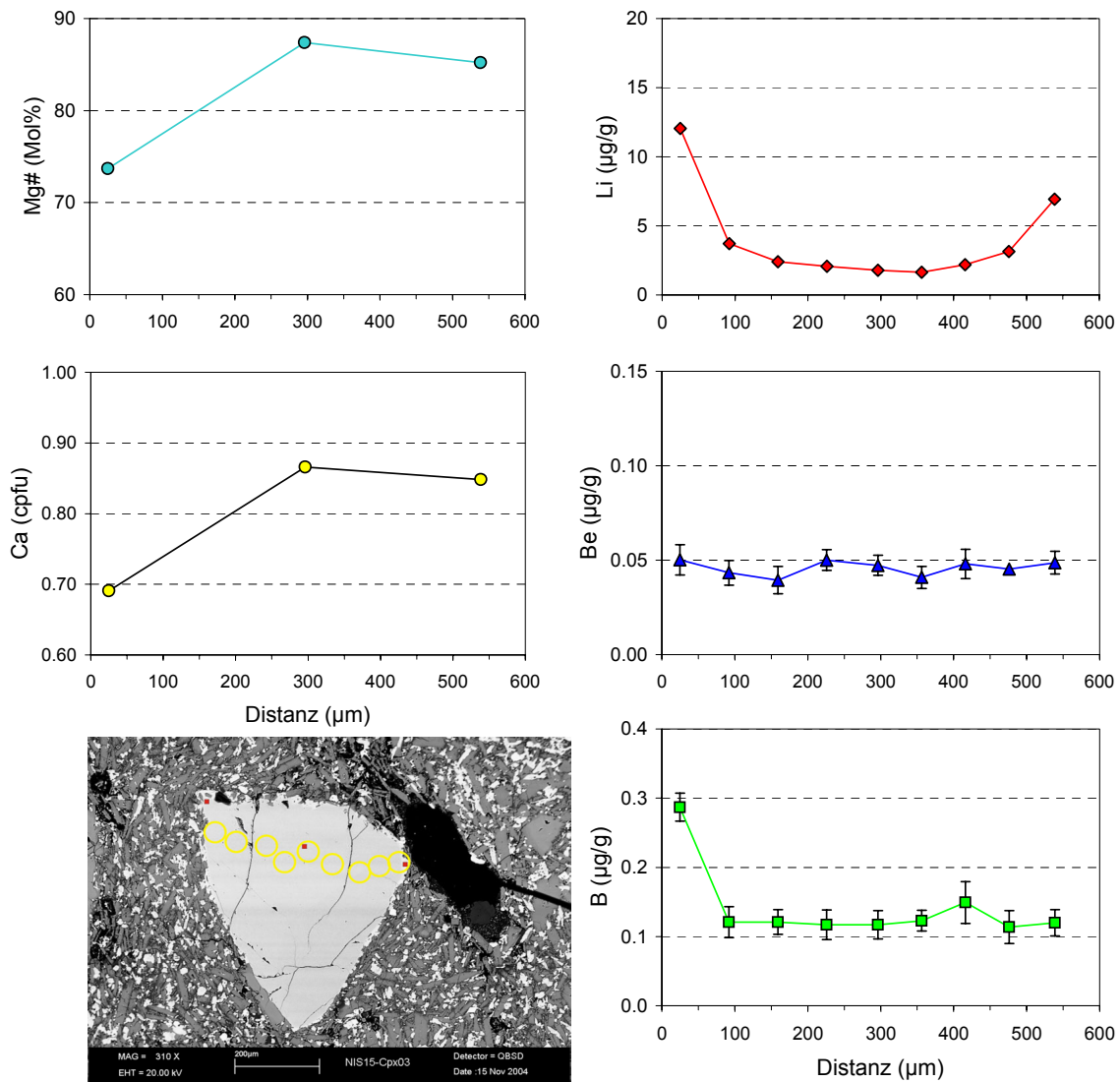
**Abb. 4.66.** Klinopyroxen NIS12-Cpx3 (UAL) variiert nur schwach in der Mg-Zahl. Die Li-Gehalte sind im Kern niedriger und nehmen im äußersten Rand stark zu. Die Be- und B-Gehalte haben ebenfalls leicht höhere Gehalte im Randbereich.



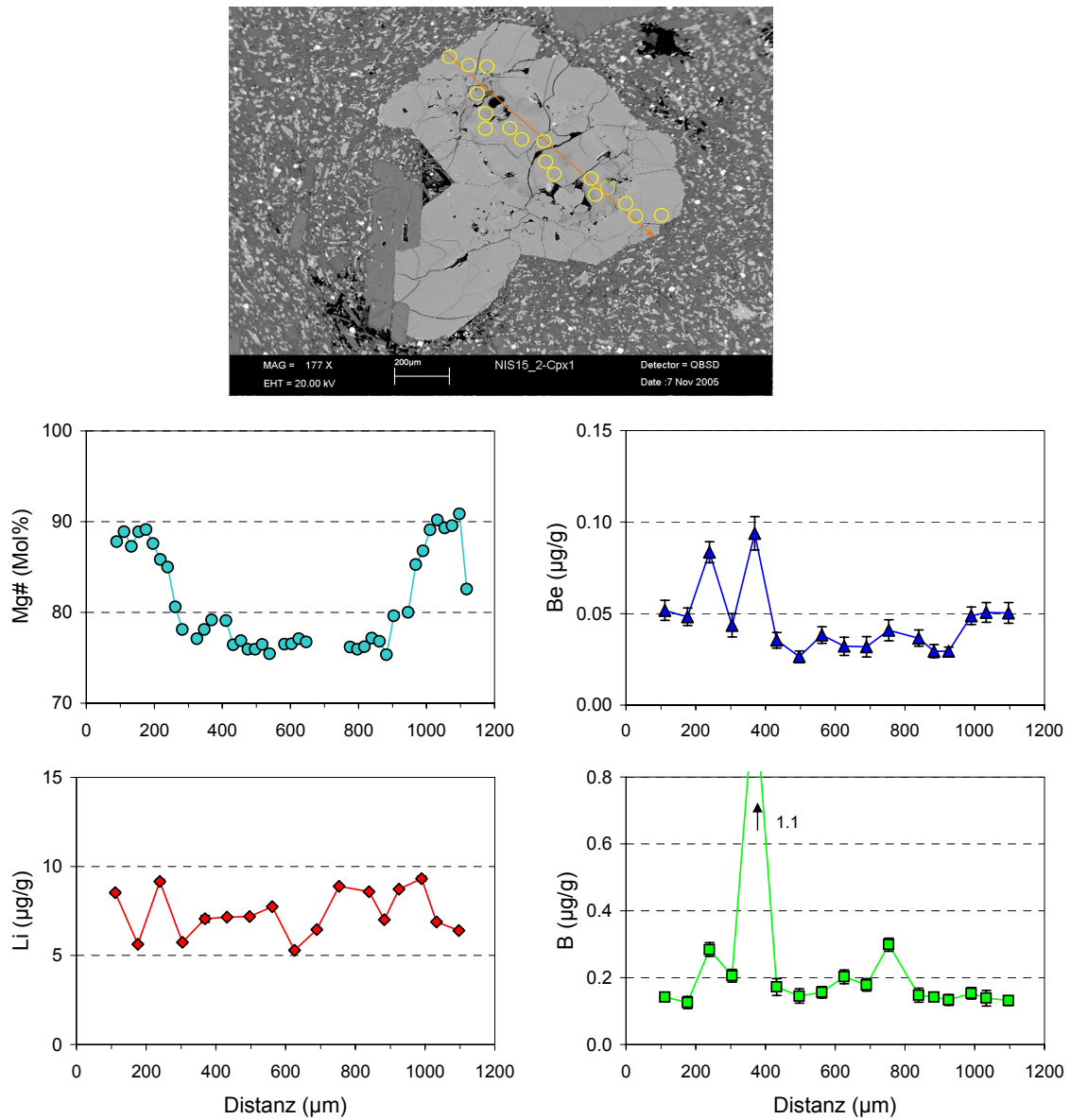
**Abb. 4.67.** Klinopyroxen NIS12-Cpx2 (UAL) hat Zonen, in der die Mg-Zahlen gegenüber dem sonst stabilen Gehalt ein wenig absinken (helle Schlieren im BSE-Bild). Die Li-Gehalte sind im Kern niedriger als im Rand. Die Be- und B-Gehalte sind im Kern höher. Die höheren Messpunkte fallen in die hellen Zonen des BSE-Bildes (haben etwas niedrigere Mg-Zahlen).



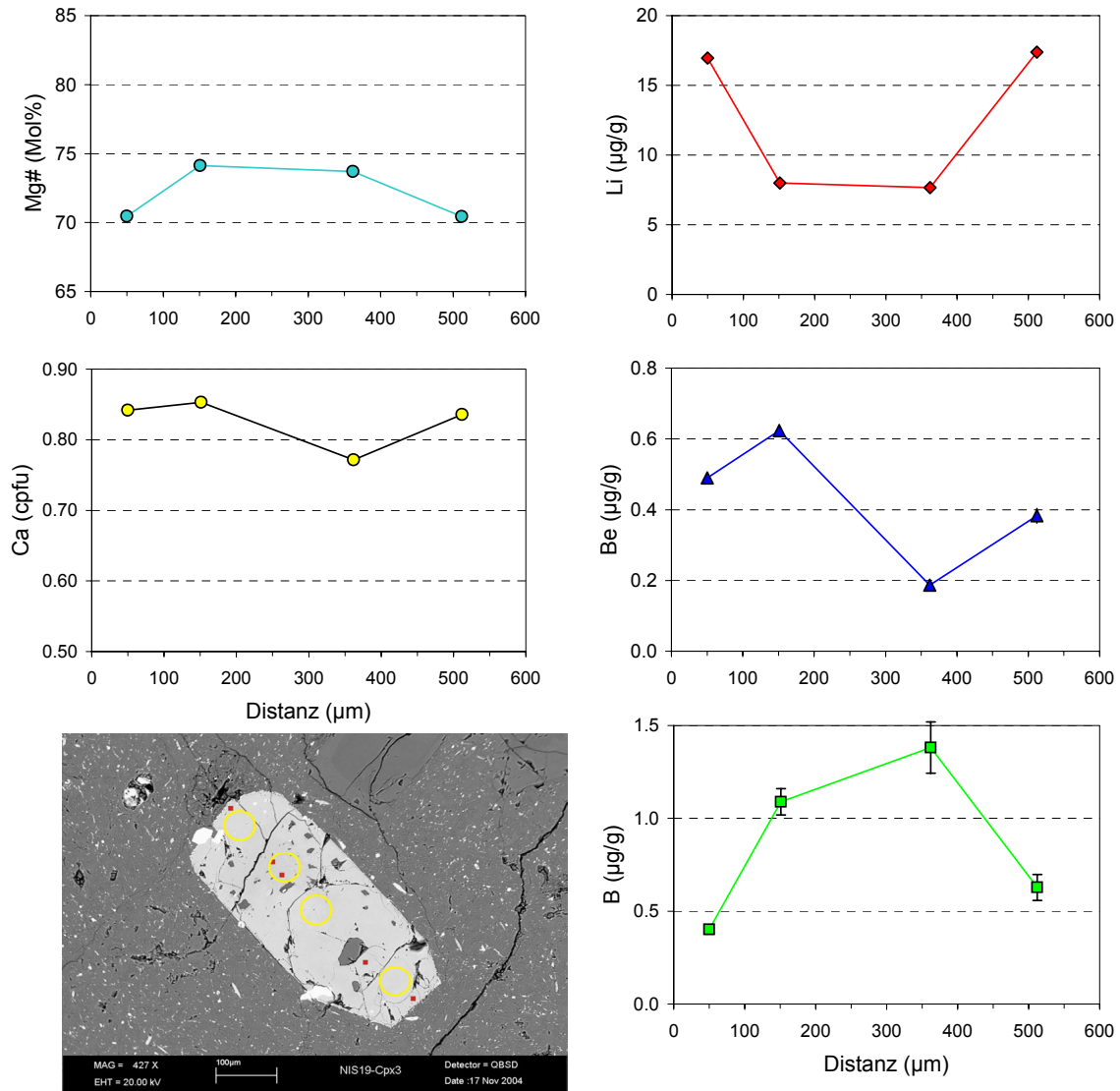
**Abb. 4.68.** Klinopyroxen NIS14-Cpx1 (UAL): Die Mg# ist normal zoniert und zeigt zum Rand hin abfallende Werte. Die Li-Gehalte sind auf der einen Randseite stark erhöht. Die Li-Absolutgehalte sind etwas höher als in den anderen UAL.



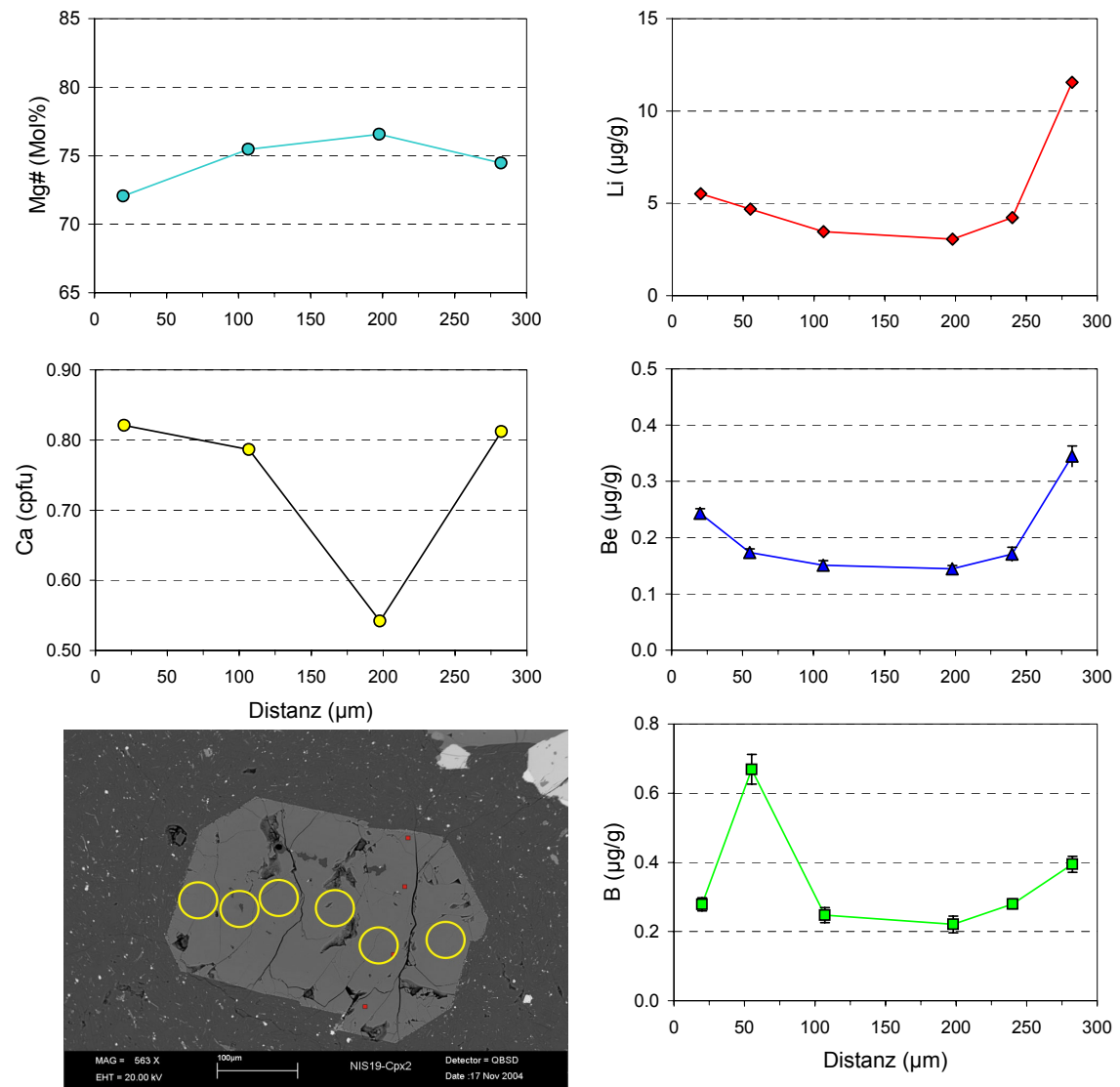
**Abb. 4.69.** Klinopyroxen NIS15-Cpx2 (UAL): Die Mg# zeigt eine normal Zonierung und zum Rand hin abfallende Werte. Die Li-Gehalte nehmen vom Kern zum äußeren Rand hin zu.



**Abb. 4.70.** Klinopyroxen NIS15\_2-Cpx1 (UAL) enthält einen Orthopyroxen, der von Klinopyroxen umwachsen ist. Die Li-, Be- und B-Gehalte schwanken.

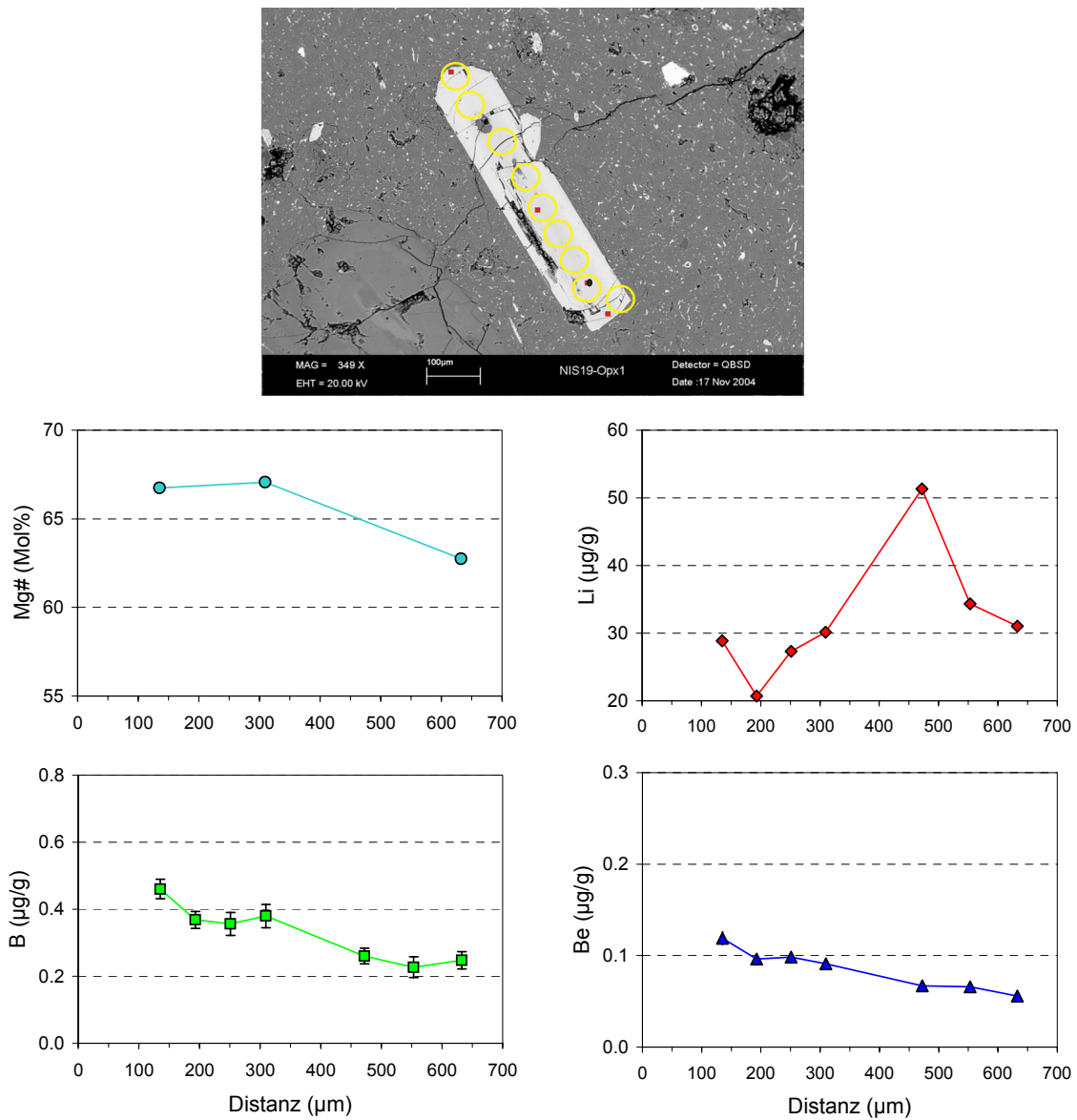


**Abb. 4.71.** Klinopyroxen NIS19-Cpx3 (UDL): Die Mg# zeigt eine normale Zonierung und zum Rand hin abfallende Werte. Die Li-Gehalte nehmen vom Kern zum äußeren Rand hin zu. Die B-Gehalte hingegen sind im Kern am höchsten und nehmen zum Rand hin ab.



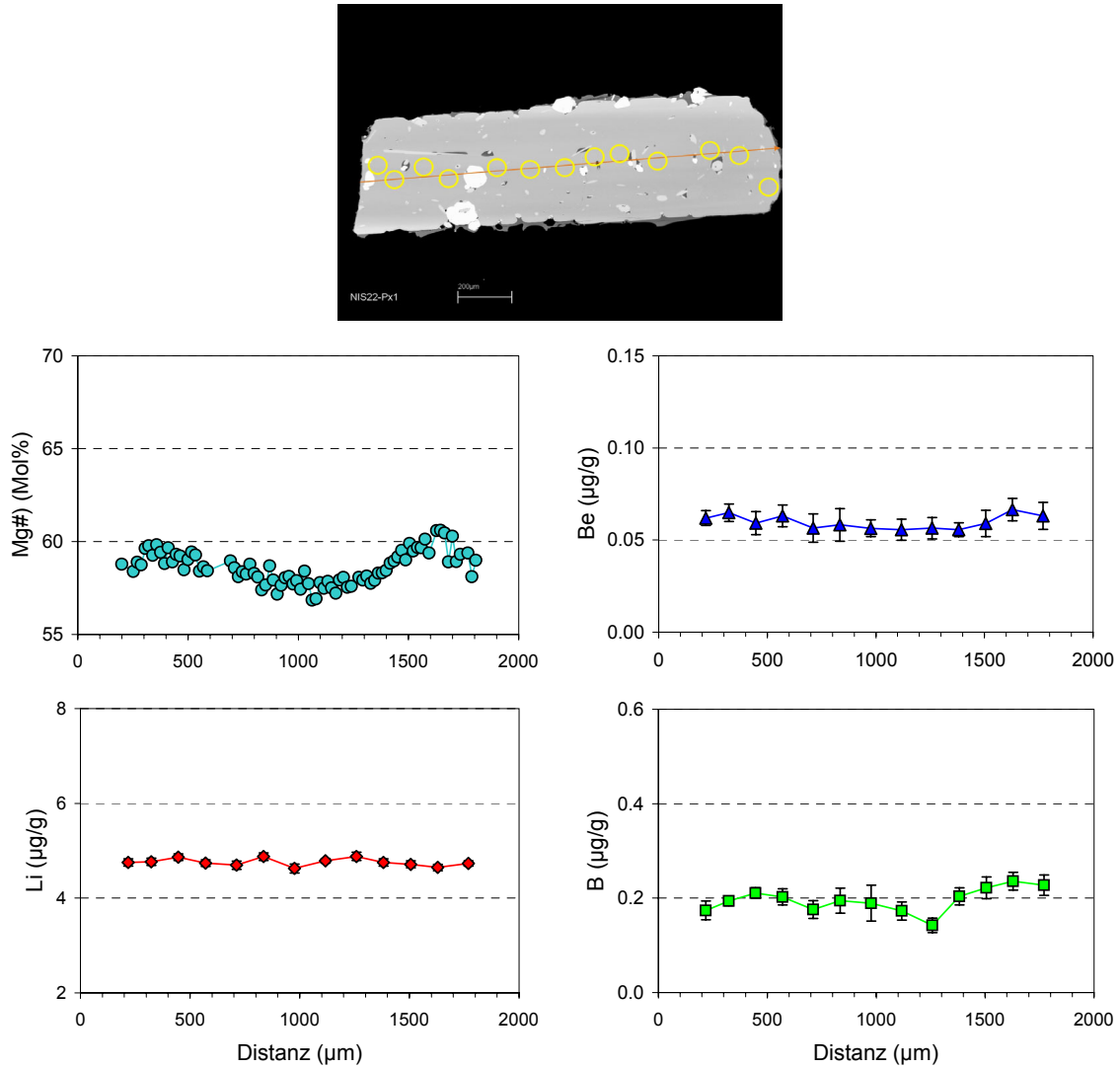
**Abb. 4.72.** Klinopyroxen NIS19-Cpx2 (UDL) ist in der Mg# normal zoniert und zeigt zum Rand hin abfallende Werte. Die Li-, Be- und B-Gehalte nehmen vom Kern zum Rand hin zu.





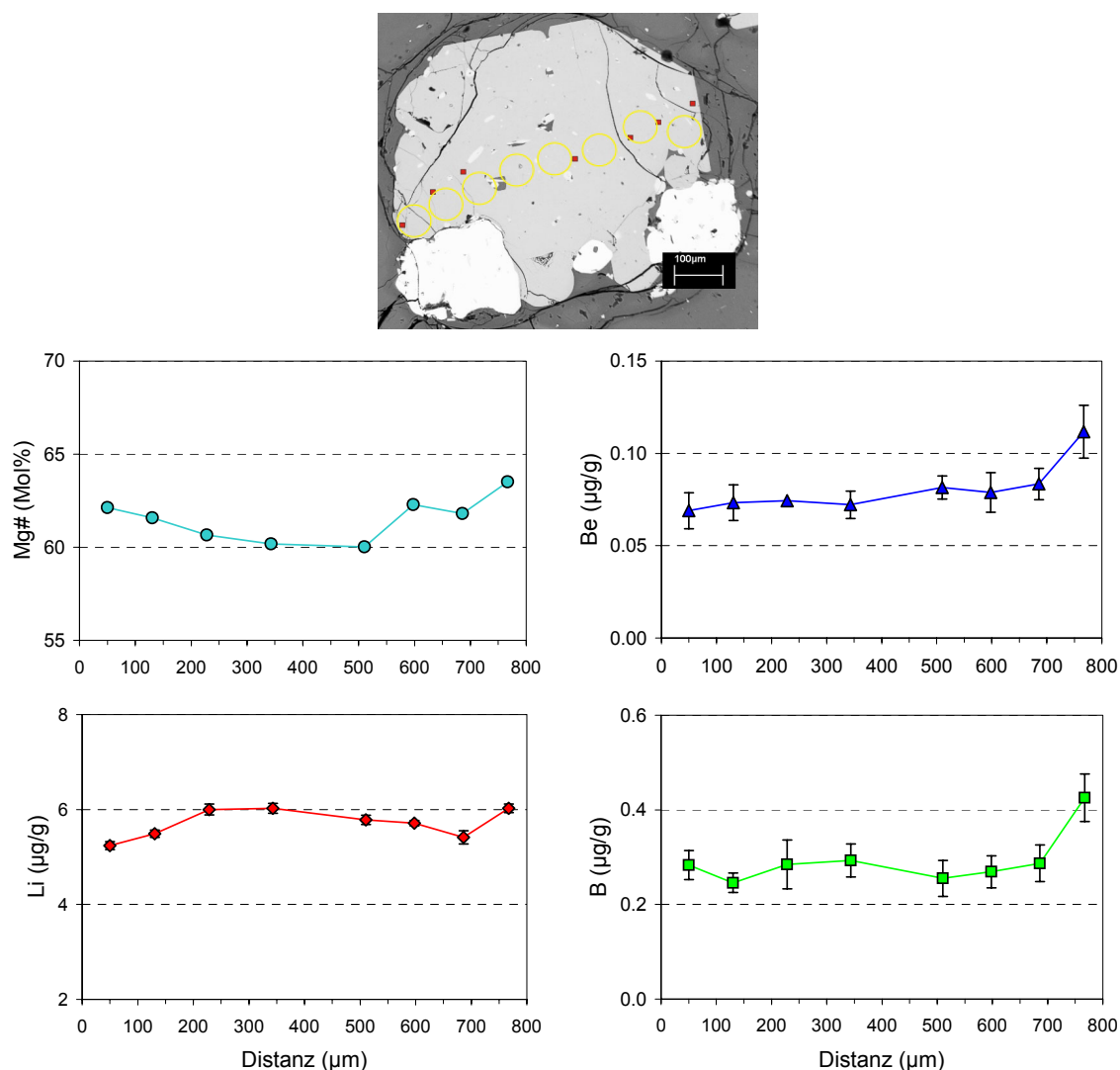
**Abb. 4.73.** Orthopyroxen NIS19-Opx1 (UDL) ist in der Mg# normal zoniert mit abfallenden Werte zum Rand hin, deren Abnahme auf der rechten Seite stärker ausgeprägt ist. Die Li-Gehalte schwanken. Die Be- und B-Gehalte fallen von einer Seite des Randes zur anderen Seite des Randes ab.

**Lower pumice (LP)** Der LP enthält nur Orthopyroxene, die alle oszillierend zoniert sind. Die Li-, Be- und B-Gehalte der Orthopyroxene (Abb. 4.74) sind relativ homogen (Li:  $5 \mu\text{g/g}$ , Be:  $0.05\text{--}0.07 \mu\text{g/g}$ , B:  $0.17\text{--}0.25 \mu\text{g/g}$ ).

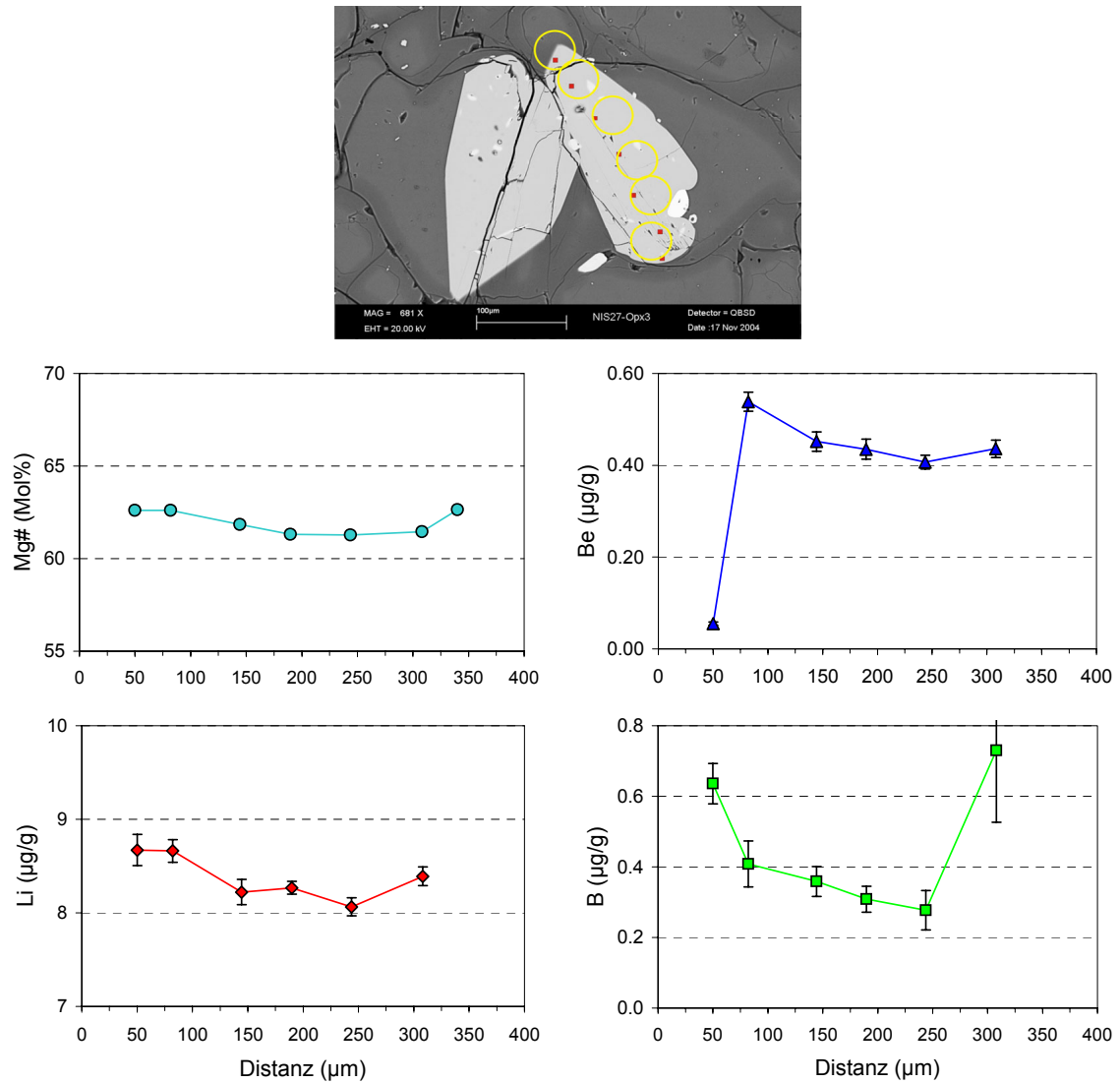


**Abb. 4.74.** Orthopyroxen NIS22-Opx1 (LP) ist in der Mg-Zahl oszillierend zoniert und zeigt eine Tendenz zu niedrigeren Werten im Kern. Die Li-, Be- und B-Gehalte sind homogen.

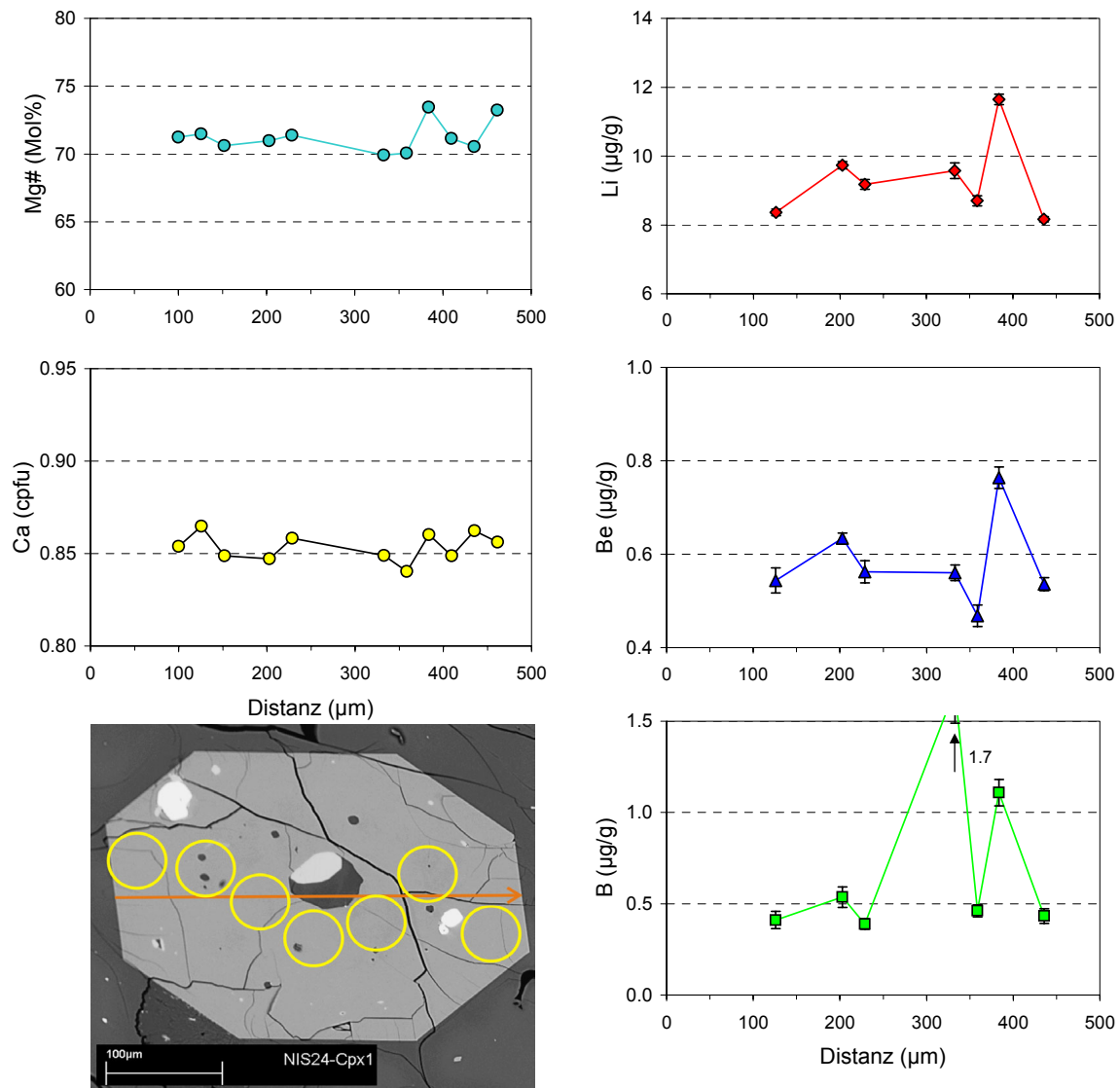
**Nikia rhyolite (Nikia)** In den Nikia-Laven tritt sowohl Klinto- als auch Orthopyroxen auf. Die Orthopyroxene (Abb. 4.75) sind normal bis leicht invers zoniert. Die Li-, Be- und B-Gehalte variieren unterschiedlich stark (Li: 5-7  $\mu\text{g/g}$ , Be: 0.05-0.1  $\mu\text{g/g}$ , B: 0.2-0.5  $\mu\text{g/g}$ ). Ein Orthopyroxen (NIS27-Opx3: Abb. 4.76) hat höhere Li-, Be- und B-Gehalte (Li: 8-9  $\mu\text{g/g}$ , Be: 0.4-0.6  $\mu\text{g/g}$ , B: 0.2-0.6  $\mu\text{g/g}$ ). Teilweise hat Li die Tendenz zu höheren Konzentrationen im Rand, teilweise ist es unsystematisch im Kern erhöht. Die Li-, Be- und B-Gehalte des fast homogenen Klinopyroxen NIS24-Cpx1 (Abb. 4.77) schwanken stark (Li: 8-12  $\mu\text{g/g}$ , Be: 0.4-0.8  $\mu\text{g/g}$ , B: 0.5-1  $\mu\text{g/g}$ ). Ein großer Klinopyroxen in Probe NIS28 (Abb. 4.78) hat höhere Li-Gehalte im Kern (8-9  $\mu\text{g/g}$ ) bei homogenen Mg-Zahlen. Die Be- und B-Konzentrationen sind im Kern niedrig und steigen zum Rand hin an.



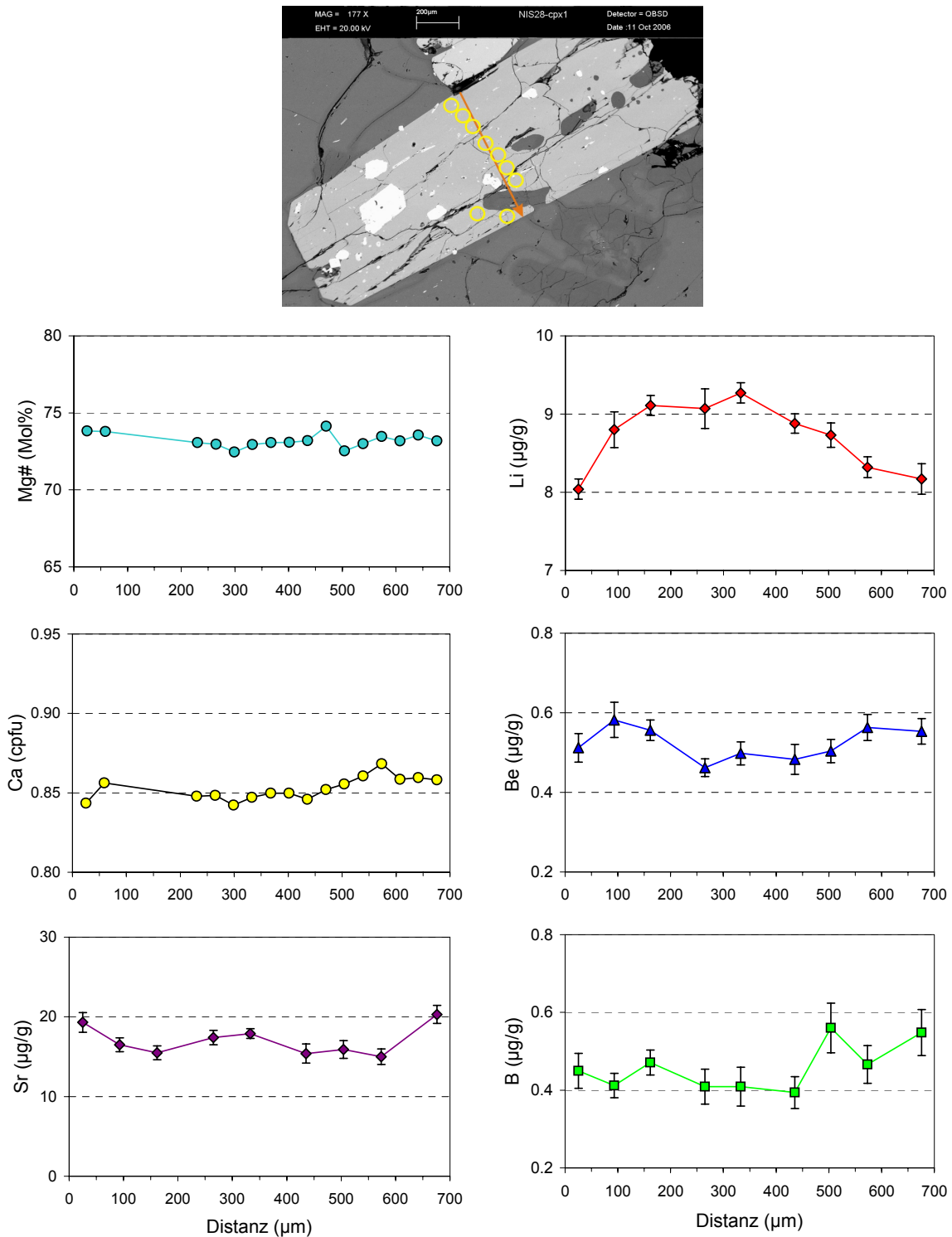
**Abb. 4.75.** Orthopyroxen NIS27-Opx1 (Nikia) ist in der Mg-Zahl schwach invers zoniert und zeigt zum Rand hin leicht ansteigende Werte. Die Li-Gehalte sind im Kern tendenziell höher als im Rand. Die Be- und B-Konzentrationen nehmen zum Rand hin leicht zu.



**Abb. 4.76.** Orthopyroxen NIS27-Opx3 (Nikia) ist in der Mg-Zahl fast gar nicht zoniert. Die Li-, Be- und B-Konzentrationen sind im Kern niedriger und nehmen zum Rand hin zu (außer dem äußersten Be-Analysepunkt). Die Absolutgehalte sind höher gegenüber den anderen Orthopyroxenen der Nikia-Laven.

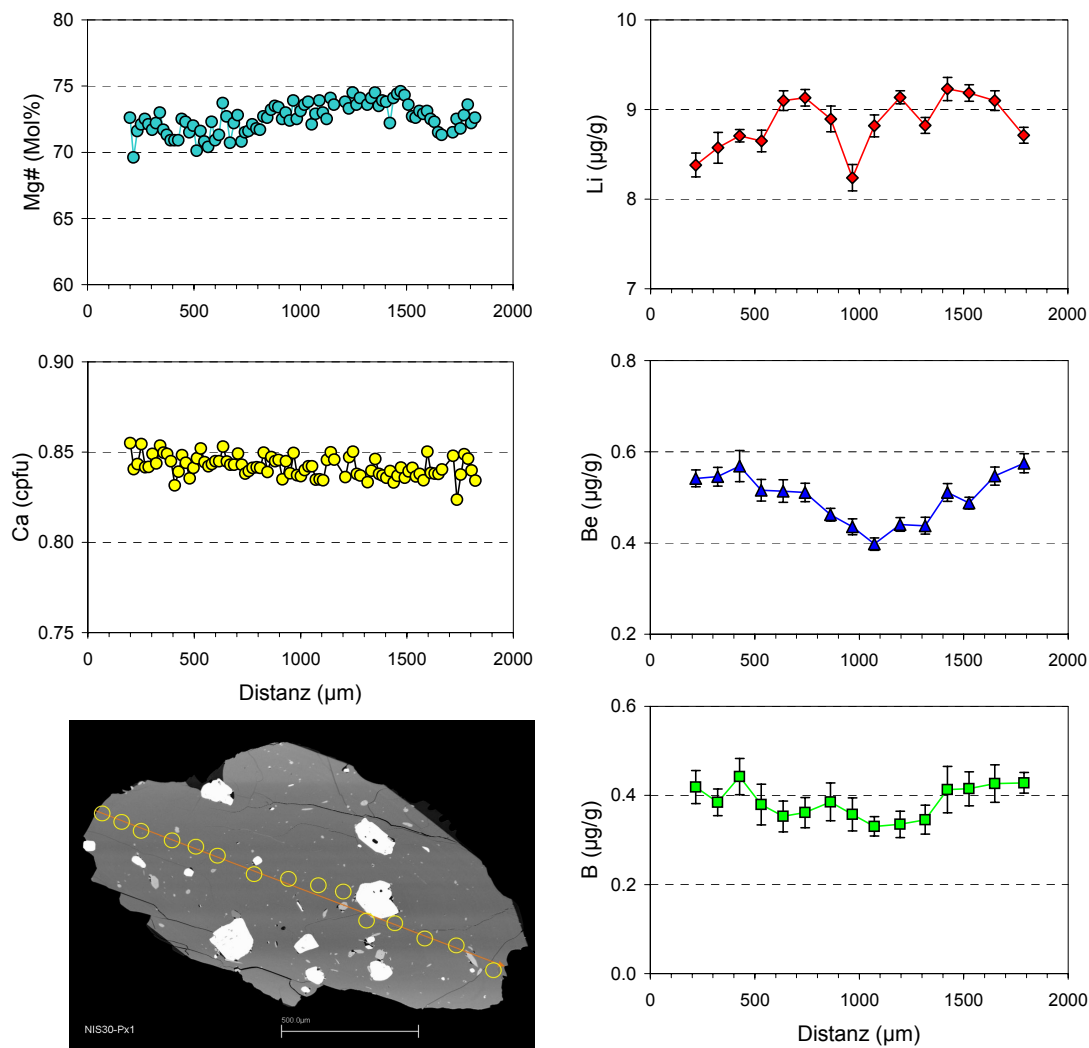


**Abb. 4.77.** Klinopyroxen NIS24-Cpx1 (Nikia) ist in der Mg-Zahl fast homogen. Die Li-Gehalte sind im Kern leicht erhöht.



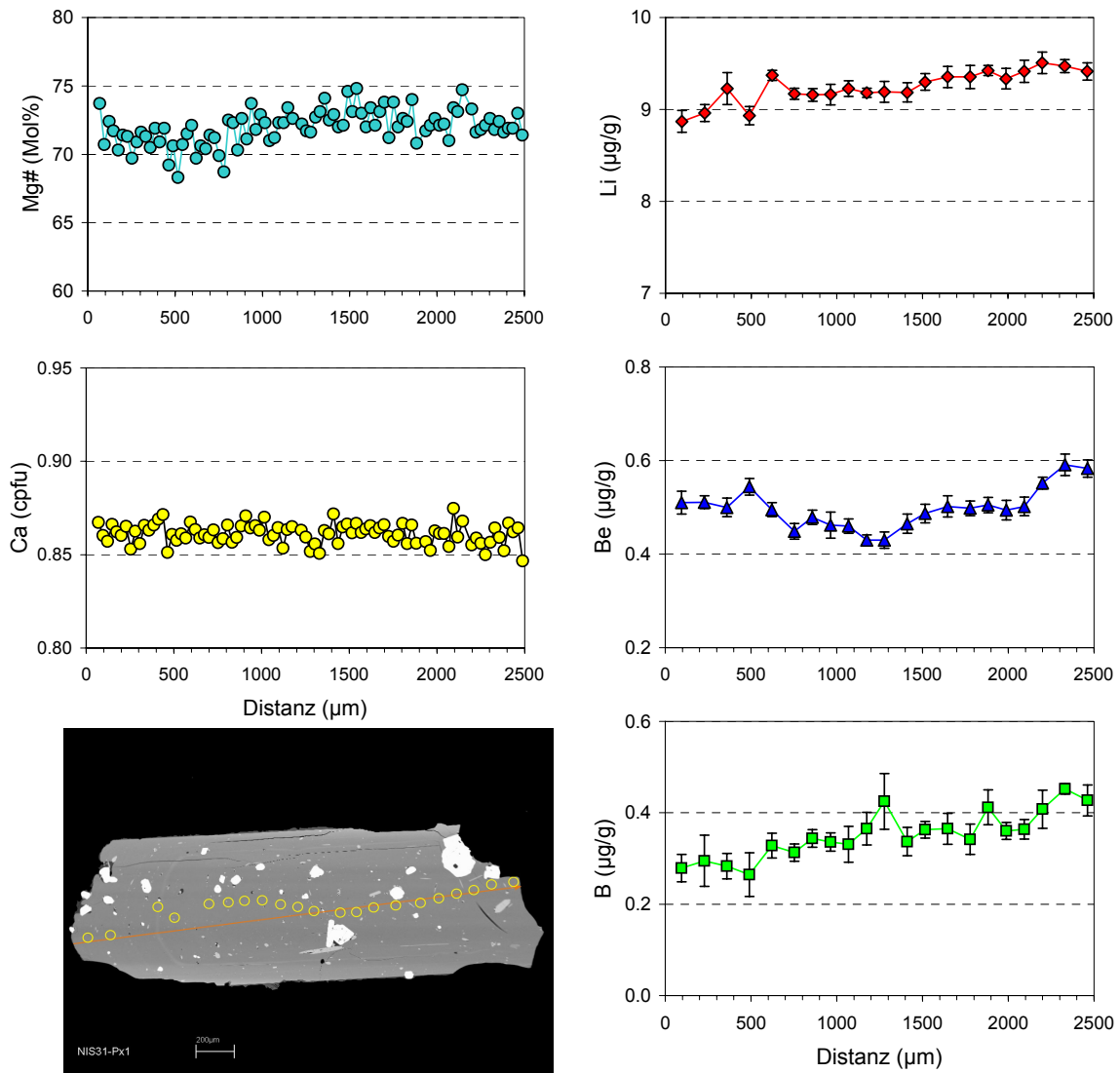
**Abb. 4.78.** Klinopyroxen NIS28-Cpx1 (Nikia) variiert in der Mg-Zahl fast gar nicht. Die Li-Gehalte sind im Kern höher und nehmen zum Rand hin ab, verhalten sich also gegensätzlich zu den Be- und B-Gehalten, die im Kern niedriger sind und zum Rand hin zu nehmen.

**Upper pumice (UP)** Im UP sind Orthopyroxen und Klinopyroxen enthalten. Die Klinopyroxene sind normal bis oszillierend zoniert (Abb. 4.79, Abb. 4.80). Die Li-Gehalte ( $8\text{--}9\text{ }\mu\text{g/g}$ ) haben eine Tendenz zu höheren Werten im Kern- bzw. Zwischenbereich gegenüber dem Rand, während die Be-Werte ( $0.4\text{--}0.61\text{ }\mu\text{g/g}$ ) tendenziell im Kern niedriger sind als im Rand. Die B-Gehalte betragen  $0.2\text{--}0.6\text{ }\mu\text{g/g}$ . Die Orthopyroxene sind teilweise homogen bis normal zoniert. Bei den fast homogenen Orthopyroxenen (Abb. 4.81) sind meist auch die Li-, Be- und B-Profile relativ homogen (Li:  $5\text{--}6\text{ }\mu\text{g/g}$ , Be:  $0.05\text{--}0.1\text{ }\mu\text{g/g}$ , B:  $0.2\text{--}0.3\text{ }\mu\text{g/g}$ ). Eine Ausnahme bildet der normal zonierte Orthopyroxen NIS31-Opx2 (Abb. 4.82), der im Kern Li-Gehalte von  $4\text{ }\mu\text{g/g}$  hat, die zum Rand hin langsam auf  $5\text{--}6\text{ }\mu\text{g/g}$  ansteigen. Die Be- und B-Gehalte gleichen den oben genannten und variieren kaum.

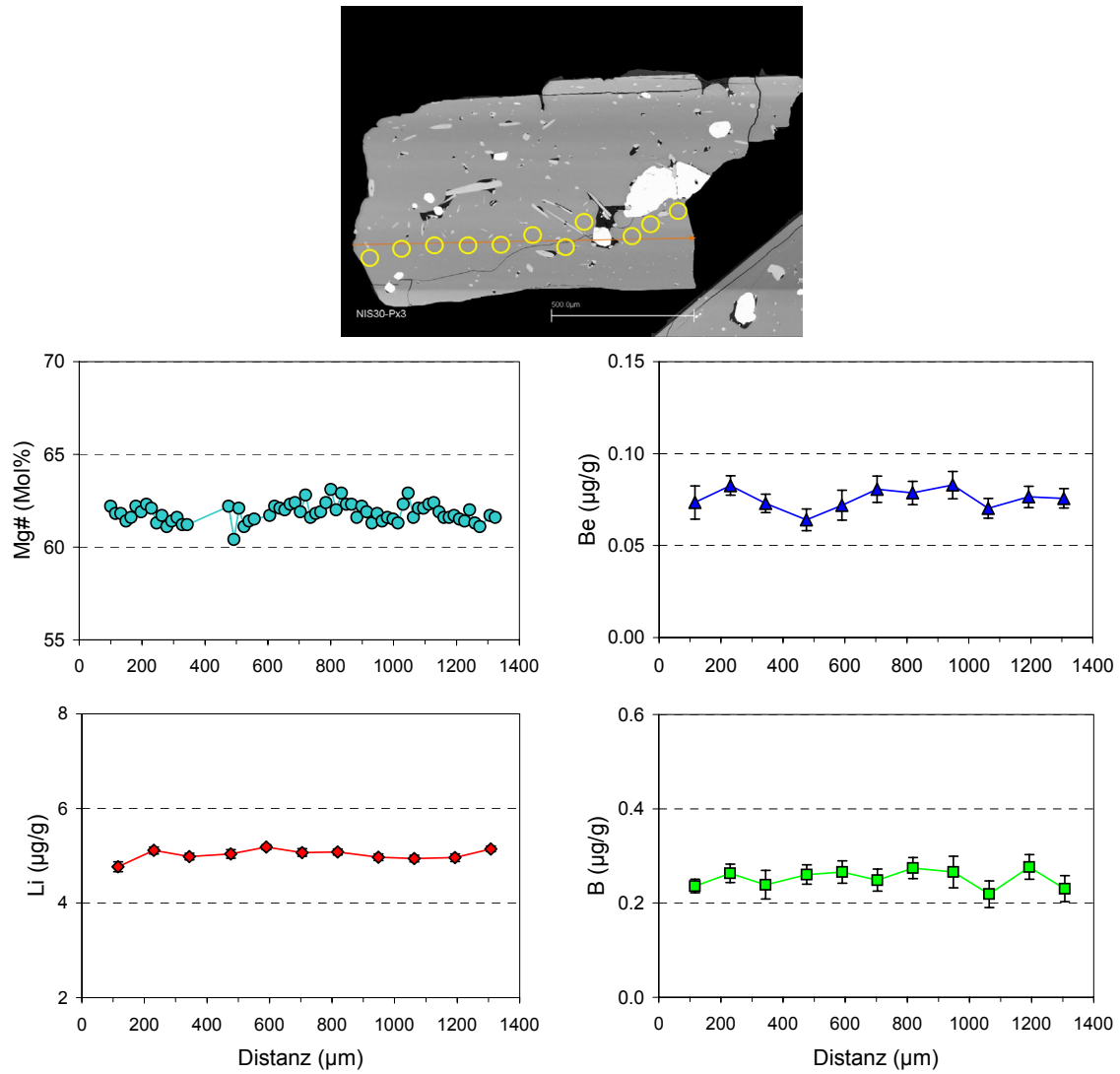


**Abb. 4.79.** Klinopyroxen NIS30-Cpx1 (UP) ist in der Mg-Zahl oszillierend zoniert und zeigt im rechten Kernbereich leicht höhere Werte. Die Li-Gehalte sind mit einer Ausnahme im Kern höher und nehmen zum Rand hin ab. Die Be- und B-Gehalte sind im Kern niedriger und nehmen zum Rand hin zu.

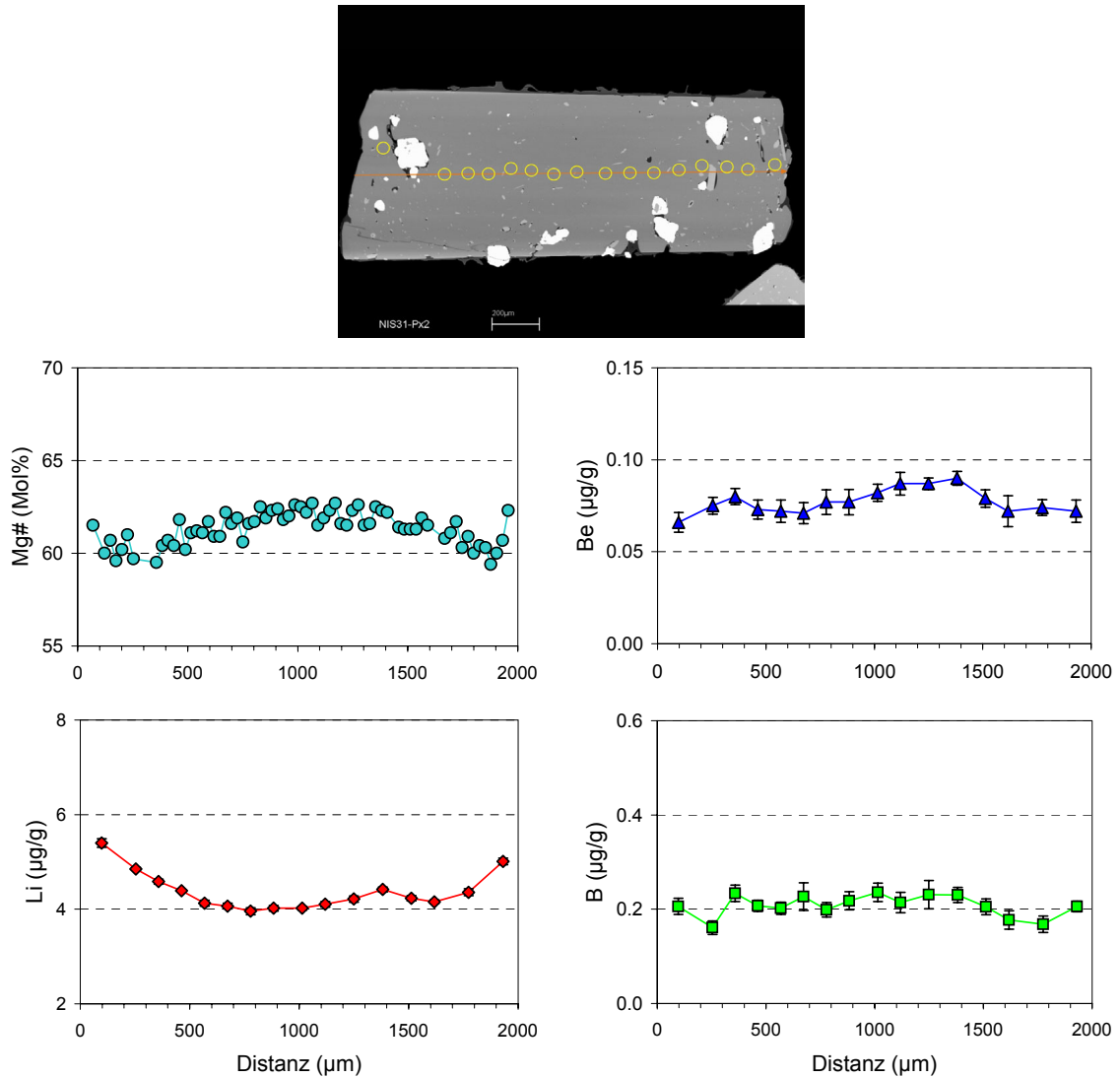




**Abb. 4.80.** Klinopyroxen NIS31-Cpx1 (UP) ist in der Mg-Zahl oszillierend zoniert und zeigt im Kern leicht höhere Werte (Der Kern liegt im Diagramm auf der rechten Seite und nicht in der Mitte). Die Li-Gehalte sind im Kern, niedriger nehmen zu einer schmalen Zwischenzone (heller Streifen im BSE-Bild) hin zu und nehmen im Rand ab. Die Be-Gehalte sind im Kern erhöht.

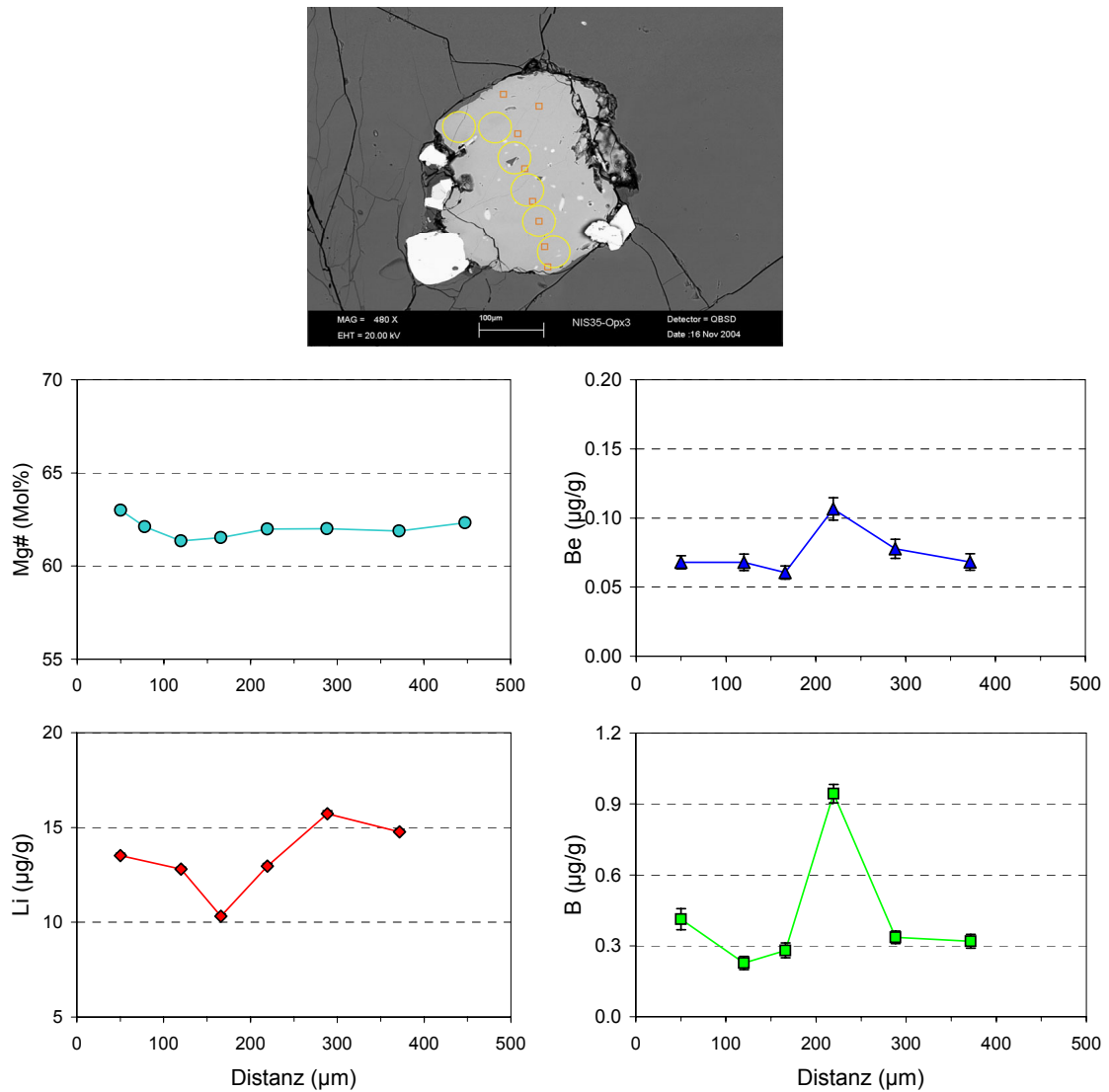


**Abb. 4.81.** Orthopyroxen NIS30-Opx3 (UP) ist in den Mg-Zahlen relativ homogen zoniert. Die Li-, Be- und B-Gehalte variieren kaum.

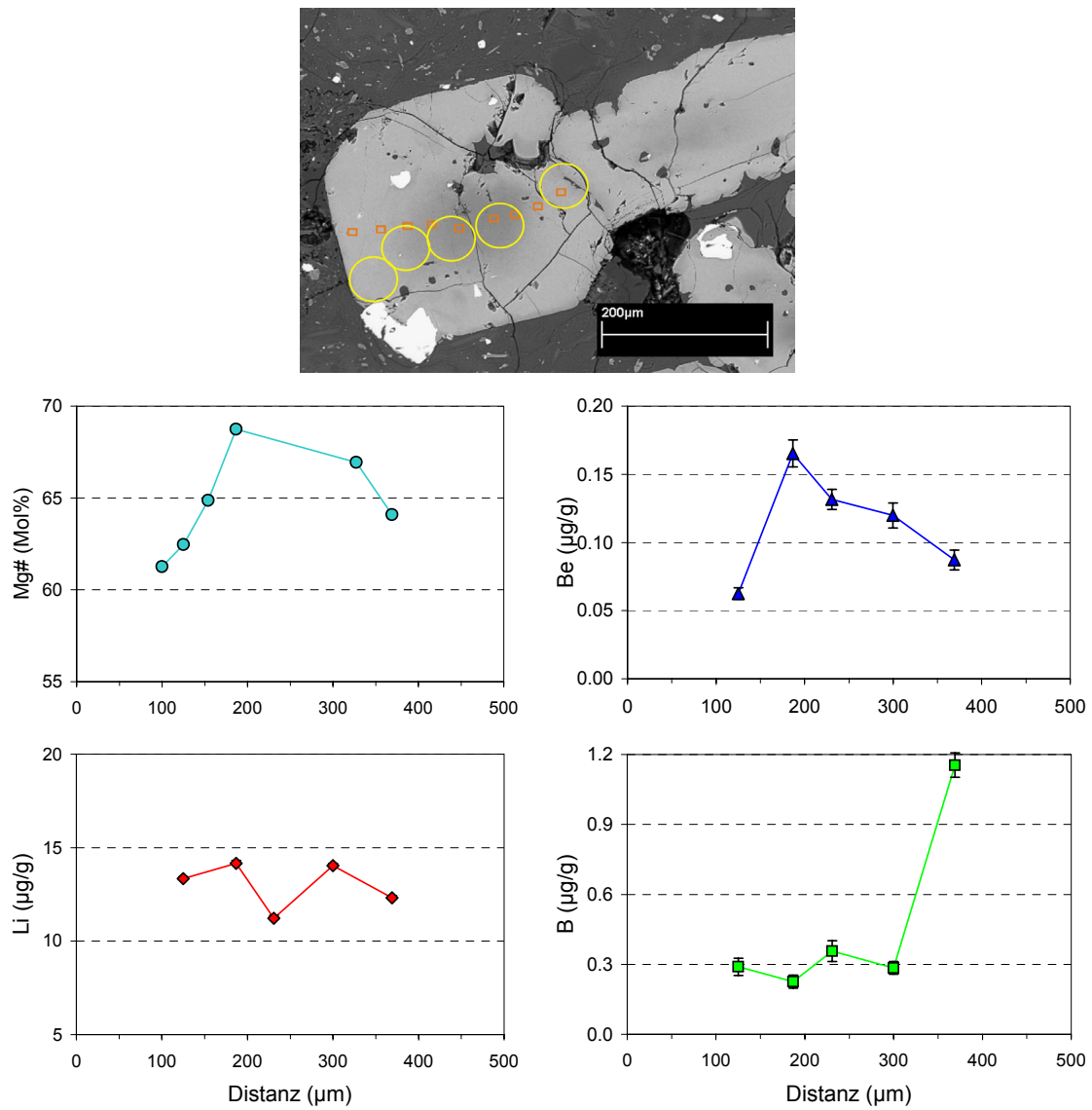


**Abb. 4.82.** Orthopyroxen NIS31-Opx2 (UP) hat zum Rand hin leicht abfallende Mg-Zahlen. Die Li-Gehalte nehmen vom Kern zum Rand stetig zu. Die Be- und B-Konzentrationen sind im Kern tendenziell ein wenig höher.

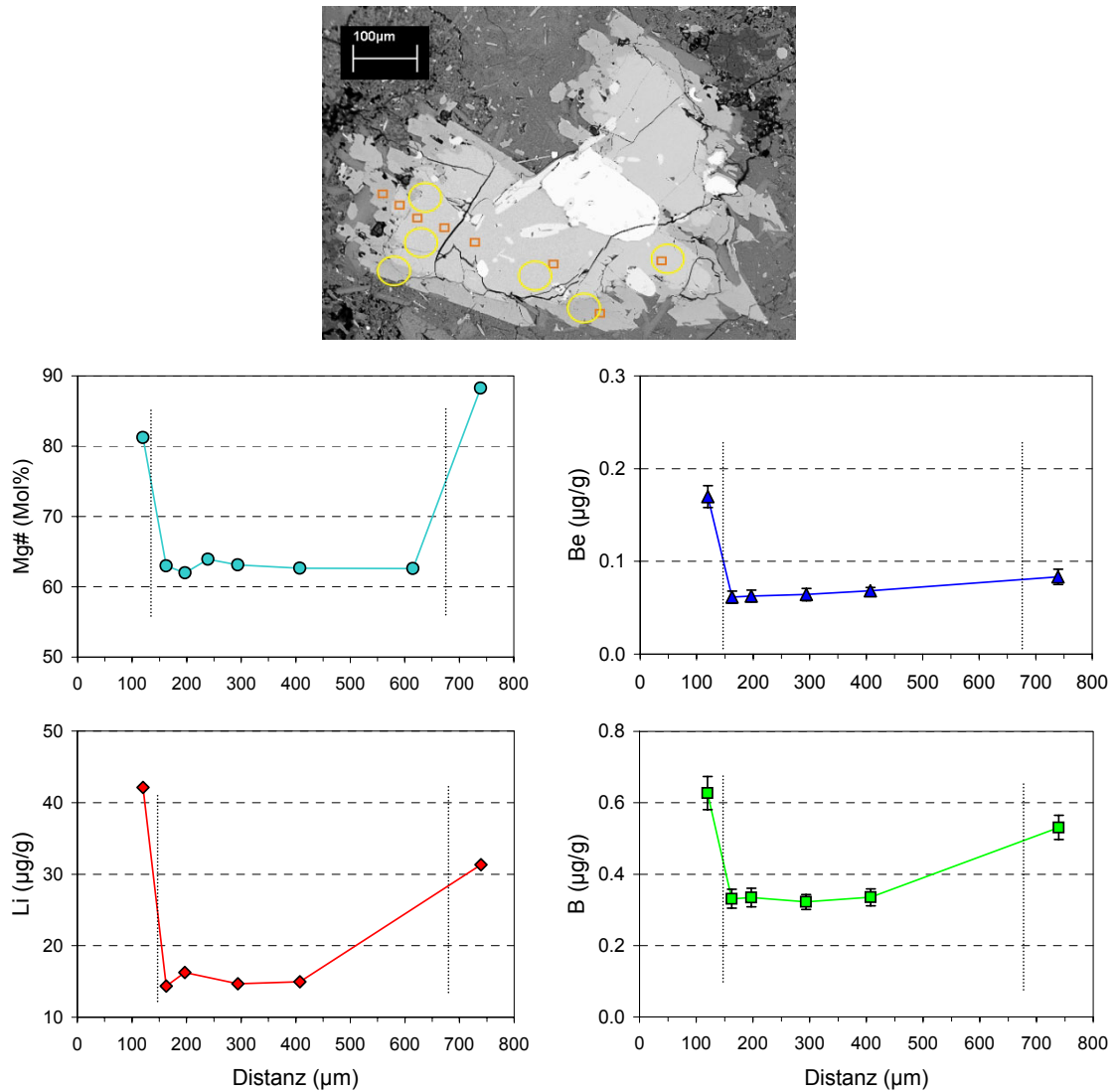
**Post caldera dacitic-rhyolitic domes (PCD)** Die Vulkanite der PCD enthalten überwiegend Orthopyroxene und nur vereinzelt, meist in den Gesteinseinschlüssen enthaltene, Klinopyroxene. Die Orthopyroxene sind meist relativ homogen und haben teilweise die Tendenz zu leicht höheren Mg-Zahlen im Rand mit Ausnahme des Orthopyroxens NIS35-Opx4 (Abb. 4.84), der normal (mit höheren Mg-Zahlen im Kern) zoniert ist. Die Gehalte aller Orthopyroxene an Li, Be und B variieren in Probe NIS35 (Abb. 4.83, Abb. 4.84) um 10-15  $\mu\text{g/g}$  (Li), 0.05-0.1  $\mu\text{g/g}$  (Be) bzw. 0.3-0.5  $\mu\text{g/g}$  (B). In Probe NIS36 (Abb. 4.87) sind die Gehalte etwas niedriger (Li: 5-10  $\mu\text{g/g}$ , Be: 0.03-0.05  $\mu\text{g/g}$ , B: 0.1-0.2  $\mu\text{g/g}$ ). Bei dem einem Orthopyroxen, der von einem schmalen Rand von Klinopyroxen umgeben ist (NIS35-Opx2: Abb. 4.85), steigen die Li-Gehalte im Klinopyroxen stark an (30-40  $\mu\text{g/g}$ ). Die Be-Gehalte schwanken von 0.05 bis 0.08  $\mu\text{g/g}$  und die B-Gehalte von 0.5 bis 0.6  $\mu\text{g/g}$ . Einer der Klinopyroxene wird von einem Orthopyroxen umwachsen (Abb. 4.86). Die Li-, Be- und B-Gehalte des Klinopyroxen sind tendenziell höher als im Orthopyroxen (Li: 9-17  $\mu\text{g/g}$ , Be: 0.4-0.6  $\mu\text{g/g}$ , B: 0.2-0.5  $\mu\text{g/g}$ ). Der Li-Gehalt ist in der Mitte des Klinopyroxens am höchsten (17  $\mu\text{g/g}$ ) und fällt zum Rand hin ab (9  $\mu\text{g/g}$ ), die niedriger sind als im Orthopyroxen und steigt auf einer Seite wieder an. Die Klinopyroxene der Gesteinseinschlüsse sind sehr klein, weswegen keine Profile über die Minerale gelegt werden konnten. Aber Einzelmessungen zeigen, dass die Gehalte an Li, Be und B sehr gering sind (Li: 1-2  $\mu\text{g/g}$ , Be: 0.13  $\mu\text{g/g}$ , B: 0.8  $\mu\text{g/g}$ ).



**Abb. 4.83.** Orthopyroxen NIS35-Opx3 (PCD) hat zum Rand hin ganz leicht ansteigende Mg-Zahlen. Die Li-Gehalte sind im Kern tendenziell niedriger. Die Be- und B-Konzentrationen sind im Kern etwas erhöht.

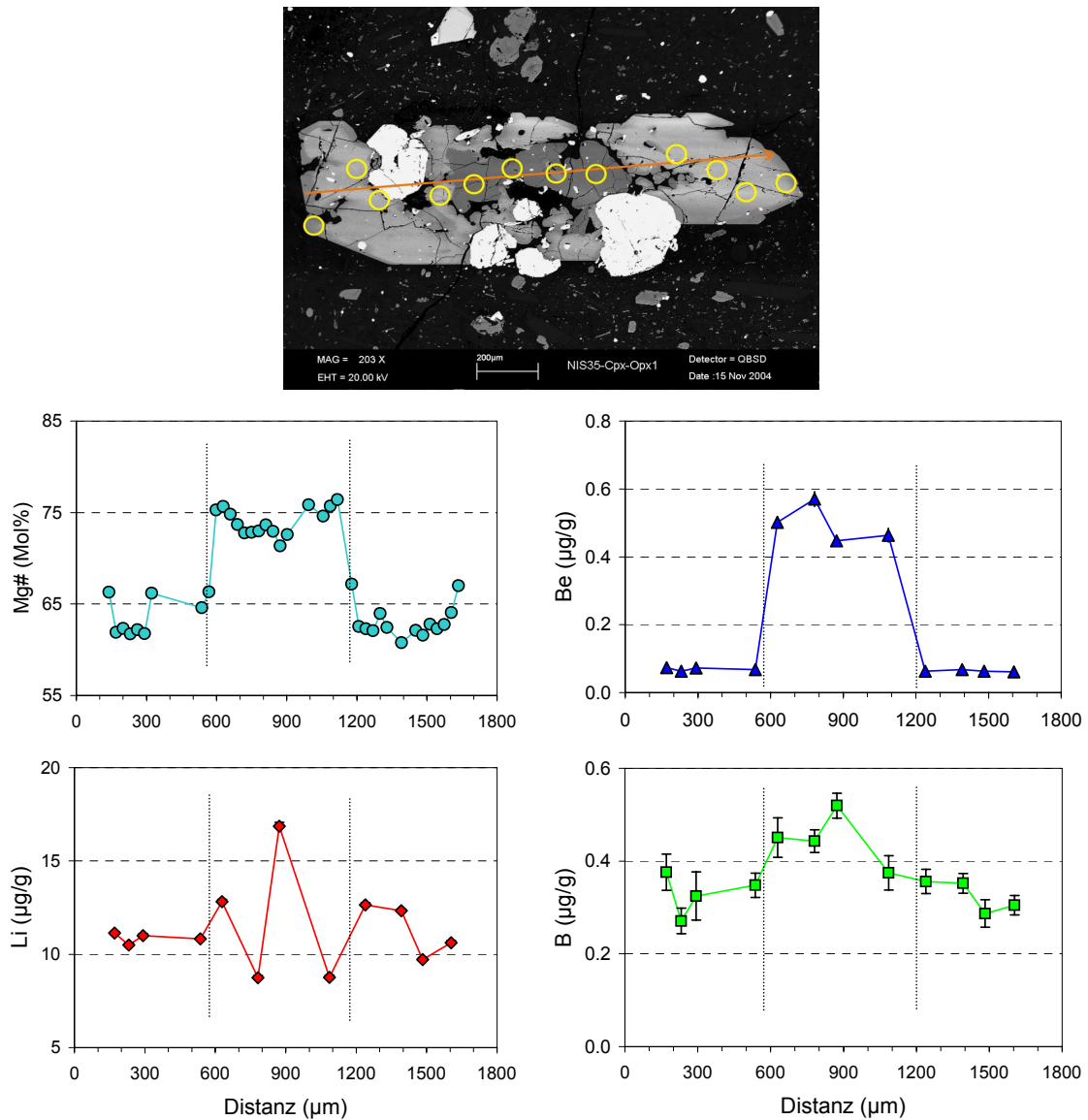


**Abb. 4.84.** Orthopyroxen NIS35-Opx4 (PCD) ist in den Mg-Zahlen normal zoniert. Die Li-Gehalte sind im Kern am niedrigsten, nehmen zum mittleren Bereich des Orthopyroxens zu und fallen im Rand wieder leicht ab. Die Be- und B-Konzentrationen schwanken.

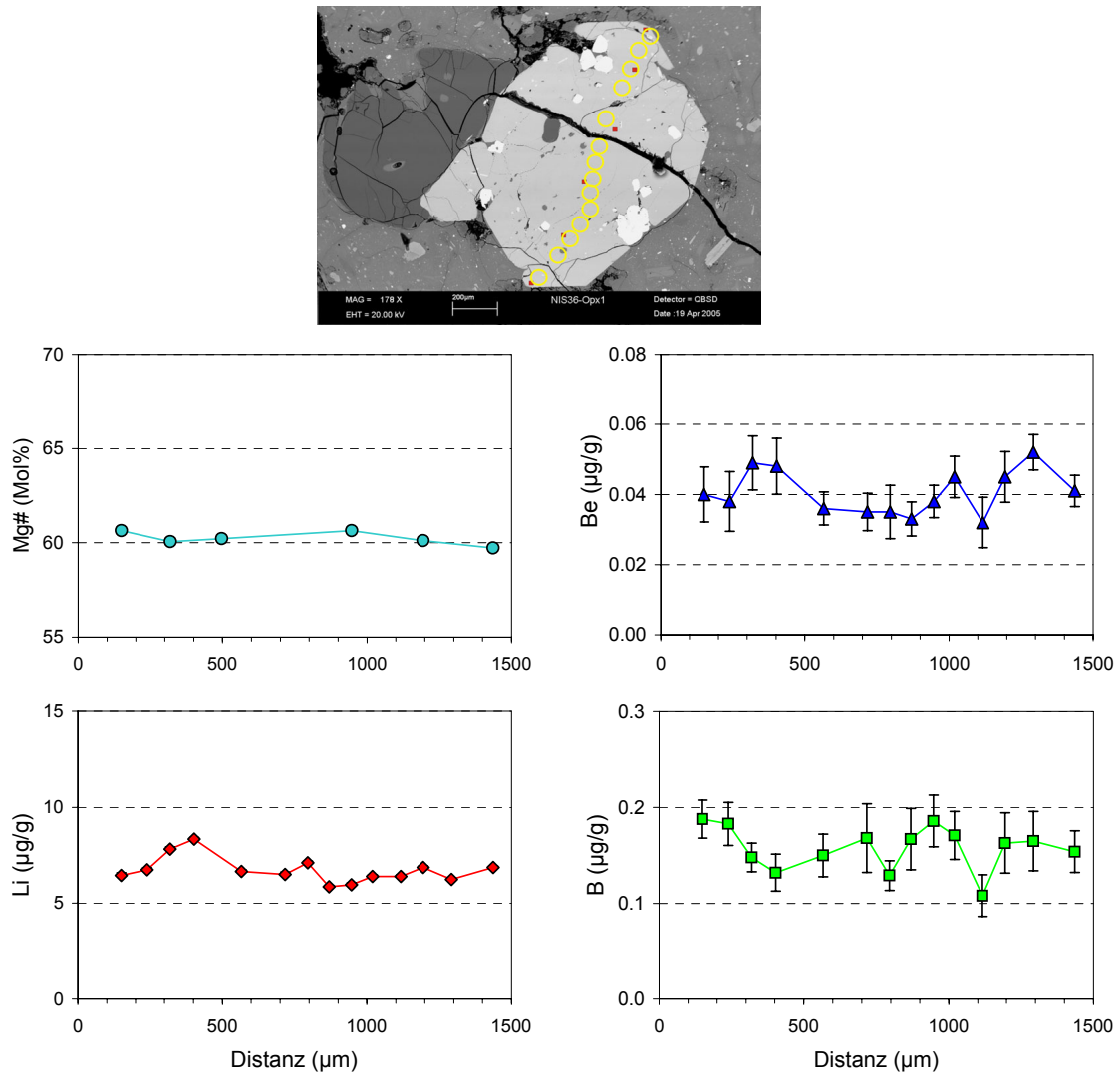


**Abb. 4.85.** Orthopyroxen NIS35-Opx2 (PCD) ist von einem schmalen Rand aus Klinopyroxen umgeben. Die Li-Gehalte sind im Orthopyroxenkern homogen und steigen, wie auch die Be- und B-Konzentrationen im Klinopyroxenrand stark an.





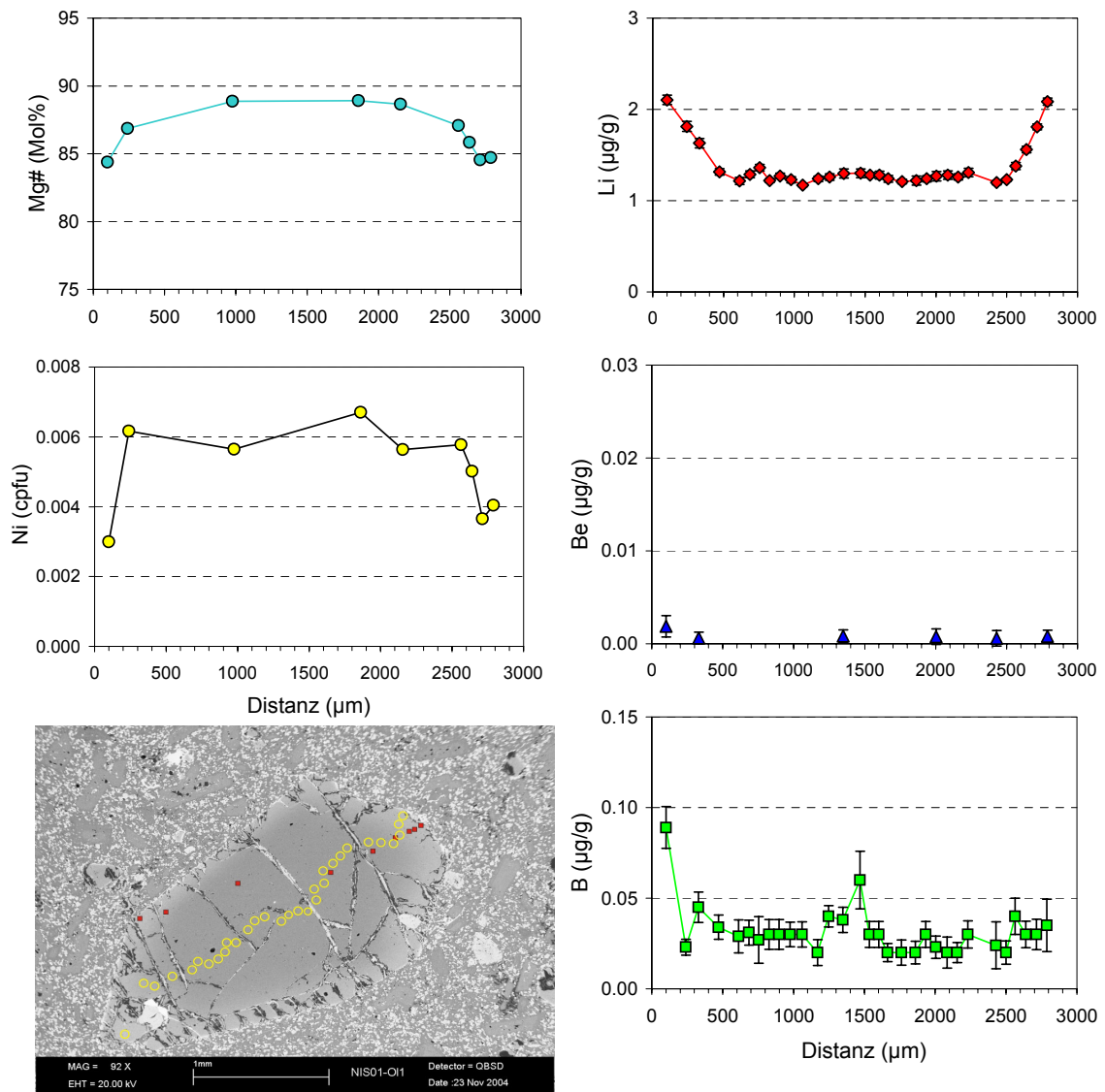
**Abb. 4.86.** Pyroxen NIS35-Cpx-Opx1 (PCD) hat im Klinopyroxenkern leicht ansteigende Mg-Zahlen. Auch im Orthopyroxen steigen die Werte vom mittleren Orthopyroxenbereich zum Rand hin leicht an. Die Li-Gehalte sind im Kern des Klinopyroxens am höchsten und fallen von da zum Rand des Klinopyroxens ab. Im Orthopyroxen sind die Li-Konzentrationen fast homogen. Die Be- und B-Gehalte sind im Klinopyroxen höher als im Orthopyroxen und variieren kaum.



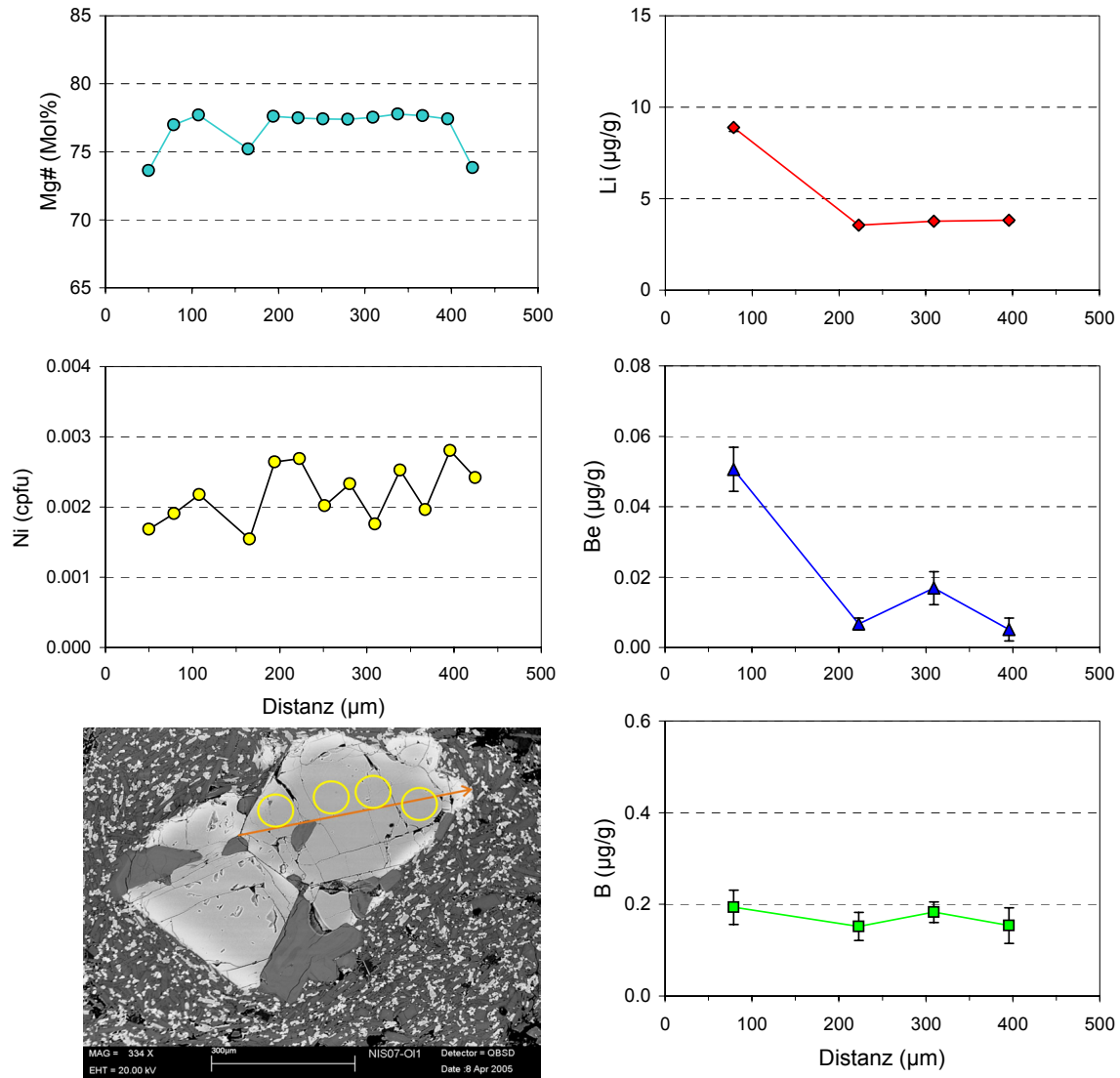
**Abb. 4.87.** Orthopyroxen NIS36-Opx2 (PCD) hat zum Rand hin ganz leicht ansteigende Mg-Zahlen. Die Li-Gehalte sind relativ homogen, nehmen aber auf einer Seite des Randes im äußersten Messpunkt stark zu. Die Absolutgehalte sind etwas niedriger als bei Probe NIS35. Die Be- und B-Konzentrationen variieren kaum.

#### 4.2.3. Olivin (Ol)

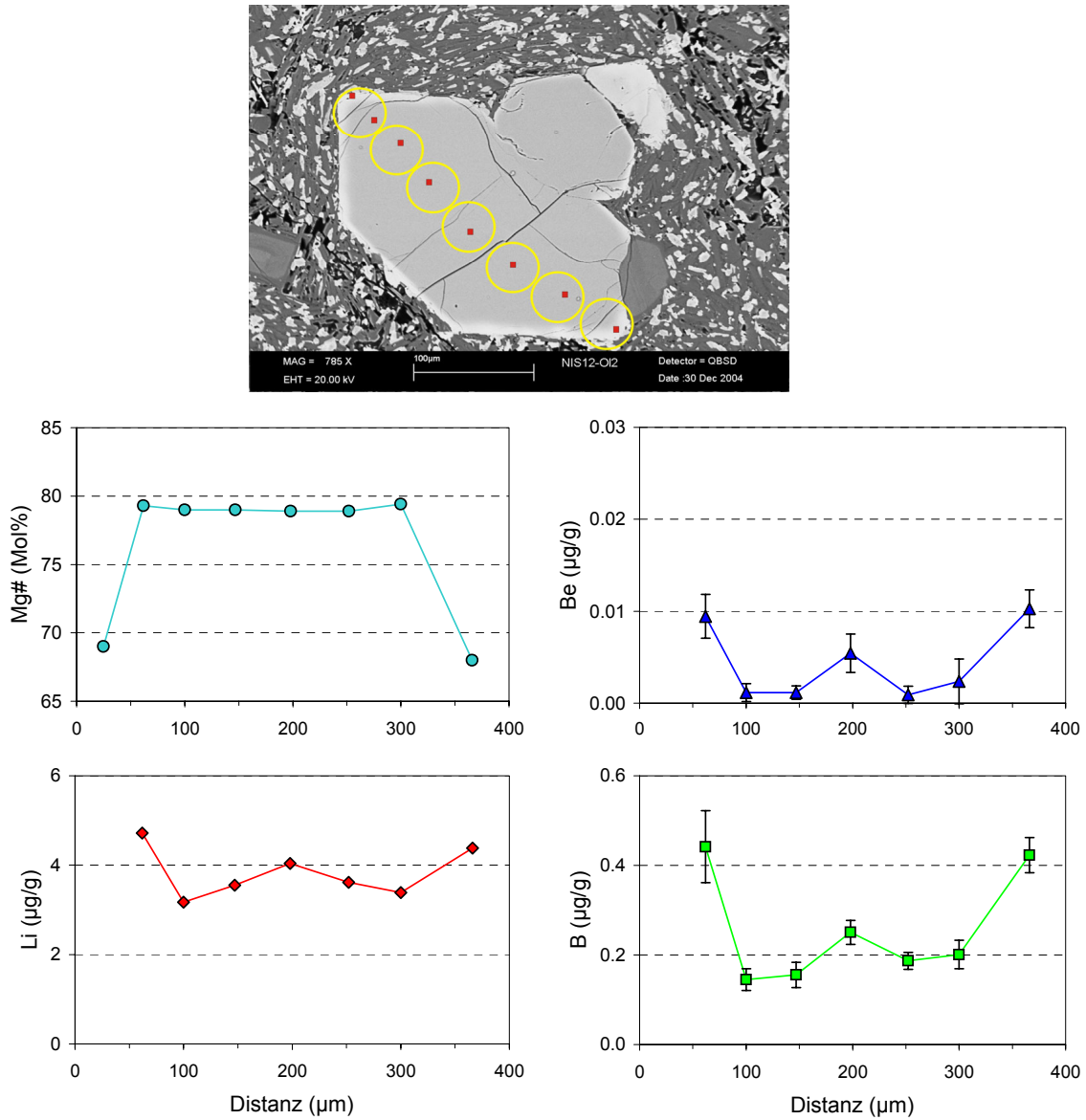
Olivine treten nur in den andesitischen Proben (LAL, MAL, UAL) auf. In allen Proben sind die Olivine normal zonierte, mit höheren Mg-Zahlen im Kern und niedrigeren Werten im Randbereich. Die Profile der Li-Gehalte verhalten sich gegenläufig, mit hohen Li-Gehalten im Randbereich und niedrigeren Werten im Kern der Olivine. Bor und Beryllium haben ebenfalls die Tendenz zu höheren Gehalten im Randbereich. Beryllium liegt bei den andesitischen Basalten der LAL (Abb. 4.88) nahe an der Nachweisgrenze ( $0.001 \mu\text{g/g}$ ). Die Gehalte an Lithium ( $1\text{--}2 \mu\text{g/g}$ ) und Bor ( $0.02\text{--}0.1$ ) sind ebenfalls relativ gering. Bei den MAL (Abb. 4.89) liegen die Gehalte der drei Elemente deutlich höher im Kern (Li:  $3\text{--}4 \mu\text{g/g}$ , Be:  $0.007\text{--}0.015 \mu\text{g/g}$ , B:  $0.15 \mu\text{g/g}$ ) und Rand (Li:  $5\text{--}9 \mu\text{g/g}$ , Be:  $0.01\text{--}0.06 \mu\text{g/g}$ , B:  $0.25 \mu\text{g/g}$ ). Bei den UAL (Abb. 4.90, Abb. 4.92) hat ein Olivin der Probe NIS14 (Abb. 4.91) Li-Gehalte von 7 bis  $8 \mu\text{g/g}$ , Be-Gehalte von ca.  $0.003 \mu\text{g/g}$  und B-Gehalte von ca.  $0.3 \mu\text{g/g}$  im Kern. Der Randbereich dieses Olivins zeigt hohe Li-, Be- und B-Gehalte (Li:  $10\text{--}14 \mu\text{g/g}$ , Be:  $0.01 \mu\text{g/g}$ , B:  $0.3\text{--}0.35 \mu\text{g/g}$ ). Bei diesem Olivin ist keine Tendenz zu höheren Bor-Gehalten im Randbereich zu erkennen; die Gehalte sind relativ konstant. Ein anderer Olivin dieser Probe hat niedrigere Li- ( $11 \mu\text{g/g}$ ), Be- ( $0.002 \mu\text{g/g}$ ) und B- ( $0.2 \mu\text{g/g}$ ) Gehalte im Kern gegenüber dem Rand (Li ( $13\text{--}16 \mu\text{g/g}$ ), Be ( $0.003\text{--}0.07 \mu\text{g/g}$ ) und B ( $0.25\text{--}0.6 \mu\text{g/g}$ )). NIS12 und NIS15 haben sehr ähnliche Gehalte von Li ( $3\text{--}4 \mu\text{g/g}$ ), Be ( $0.001 \mu\text{g/g}$ ) und B ( $0.15\text{--}0.2 \mu\text{g/g}$ ) im Kern und Li ( $15\text{--}20 \mu\text{g/g}$ ), Be ( $0.003\text{--}0.01 \mu\text{g/g}$ ) und B ( $0.2\text{--}0.4 \mu\text{g/g}$ ) im Randbereich.



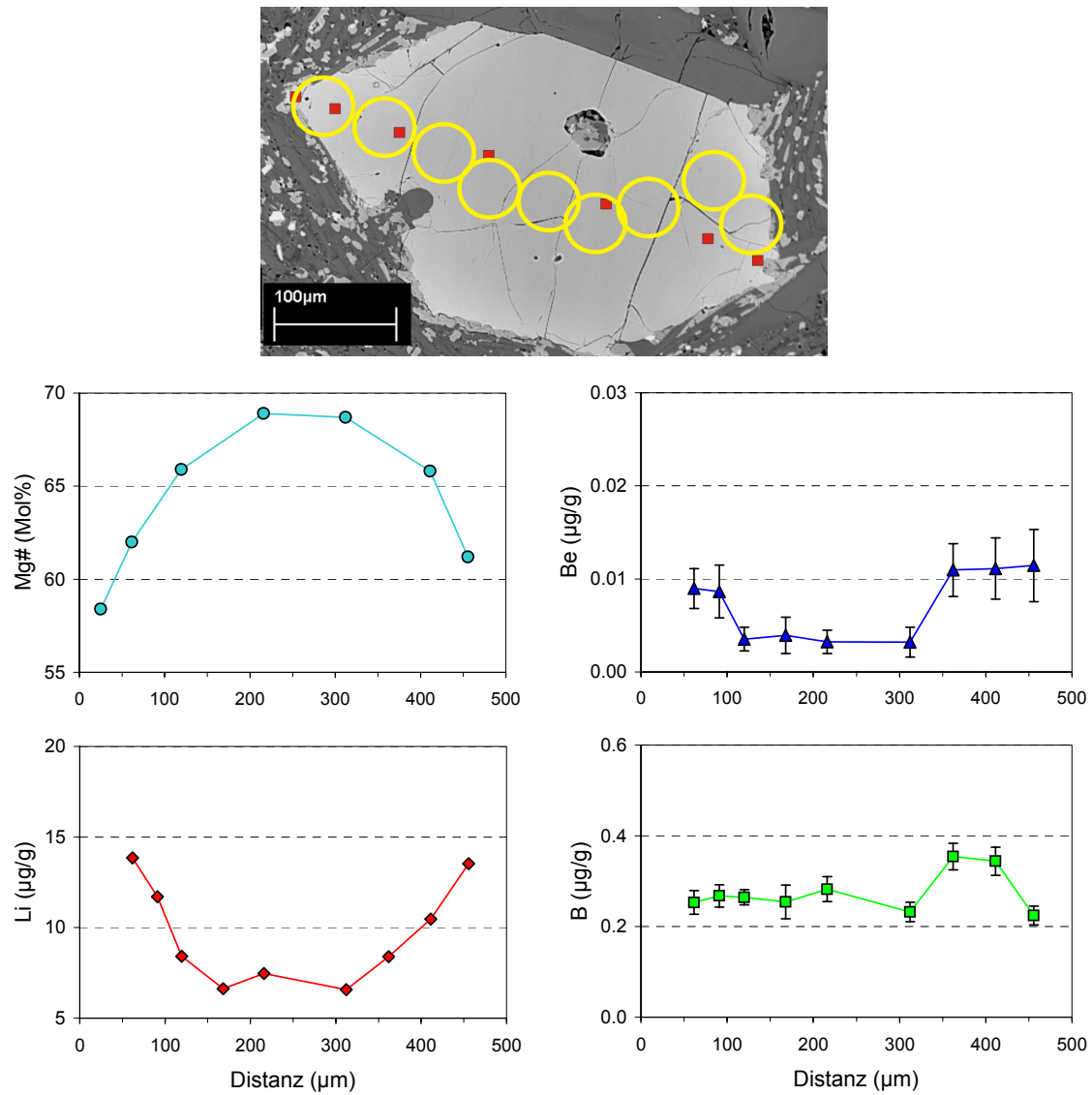
**Abb. 4.88.** Olivin NIS01-OI1 (LAL) hat zum Rand hin abfallende Mg-Zahlen. Die Li-Gehalte steigen von einem homogenen Kern zum Rand hin an. Beryllium liegt nahe der Nachweisgrenze und wird fast nicht eingebaut. Die B-Gehalte steigen zum Rand hin leicht an.



**Abb. 4.89.** Olivin NIS07-O11 (MAL) hat zum Rand hin abfallende Mg-Zahlen. Die Li- und Be-Gehalte steigen auf der einen Seite im Rand an und sind gegenüber den Olivinen der LAL höher.

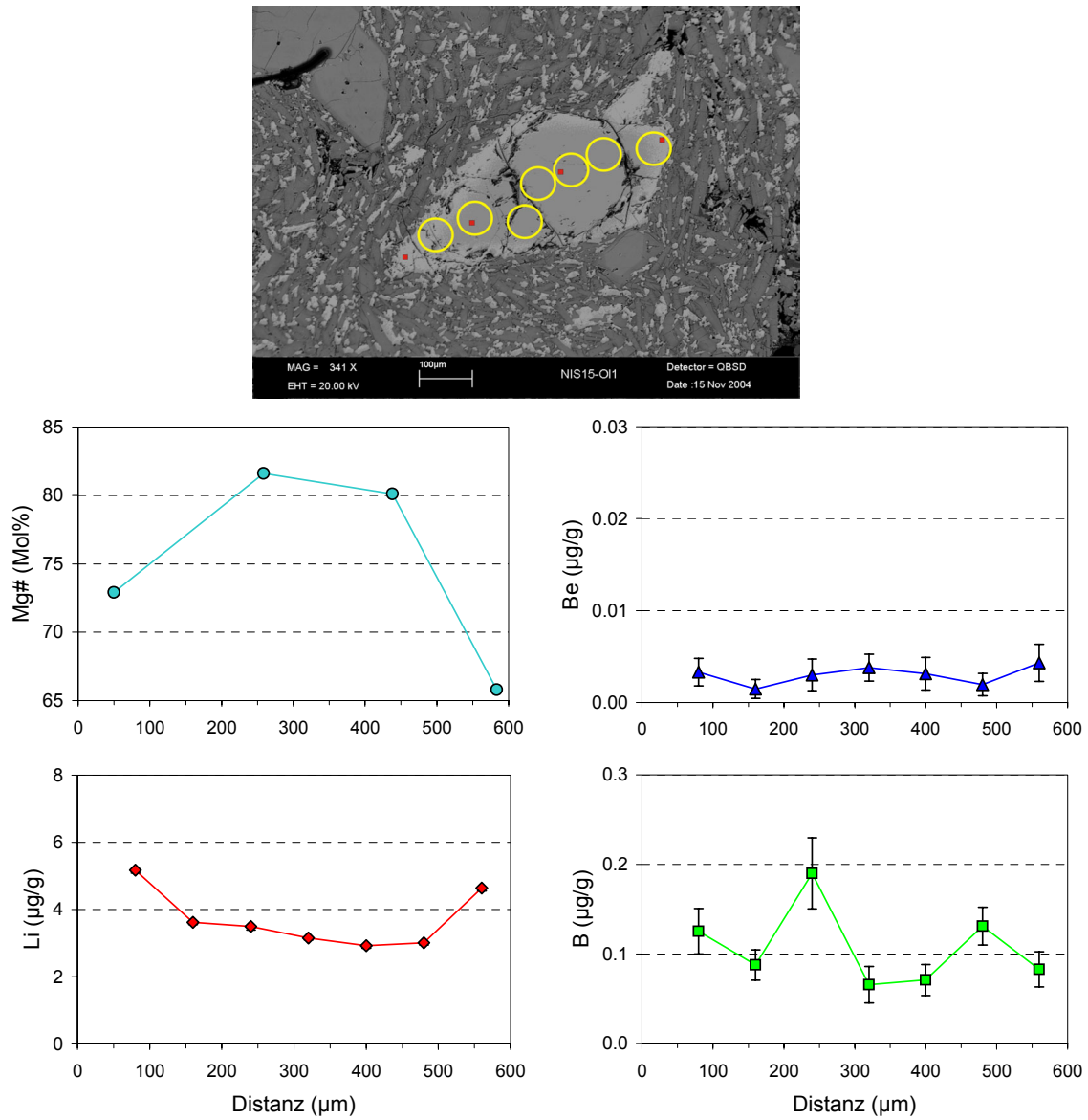


**Abb. 4.90.** Olivin NIS12-OI2 (UAL) hat zum Rand hin deutlich abfallende Mg-Zahlen. Die Li-, Be- und B-Gehalte steigen von zum Rand hin an und sind auch in der Kernmitte leicht erhöht.



**Abb. 4.91.** Olivin NIS14-O11 (UAL) hat von Kern zum Rand hin stetig abfallende Mg-Zahlen. Die Li- und Be-Gehalte steigen von Kern zum Rand hin an. Die B-Gehalte schwanken.

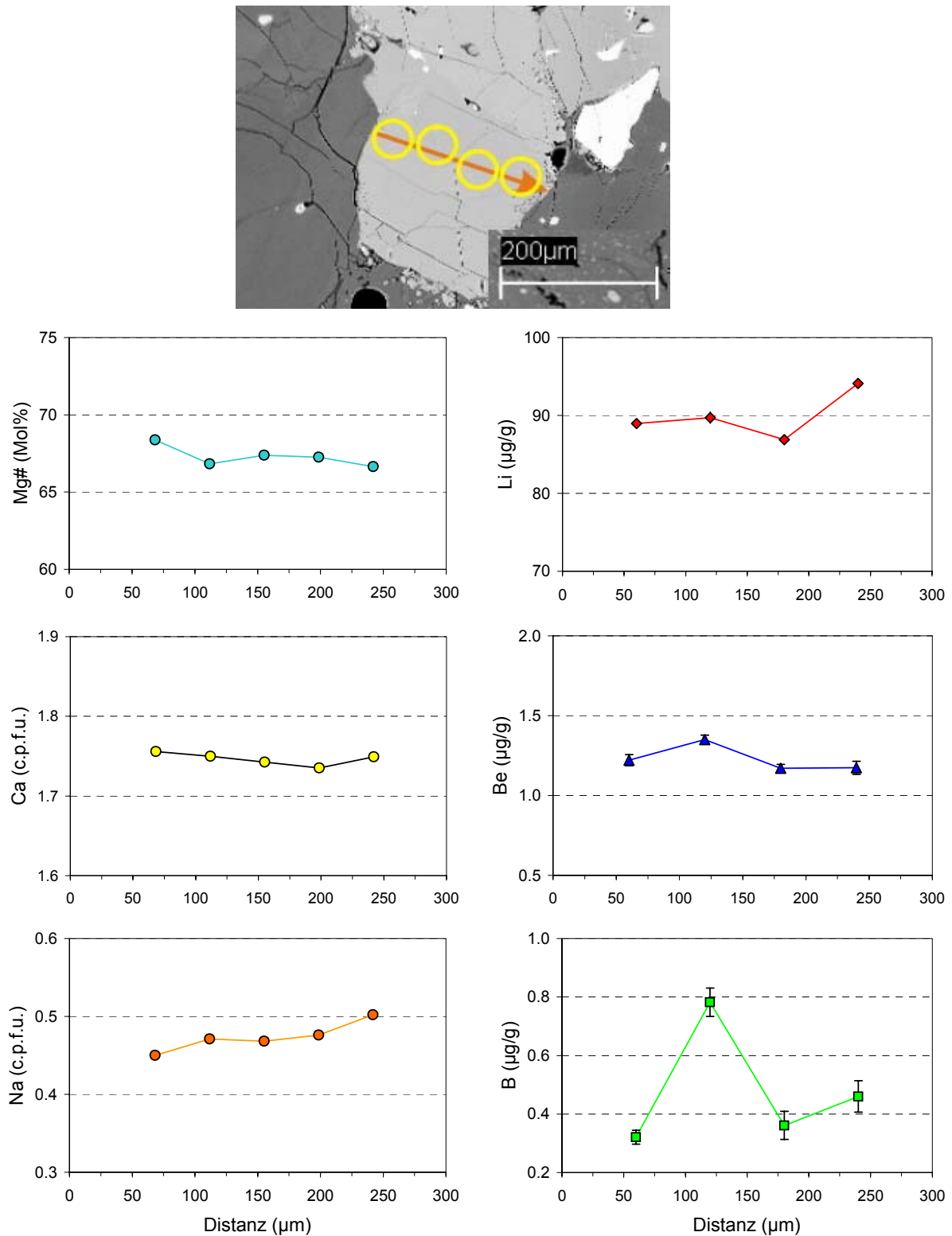




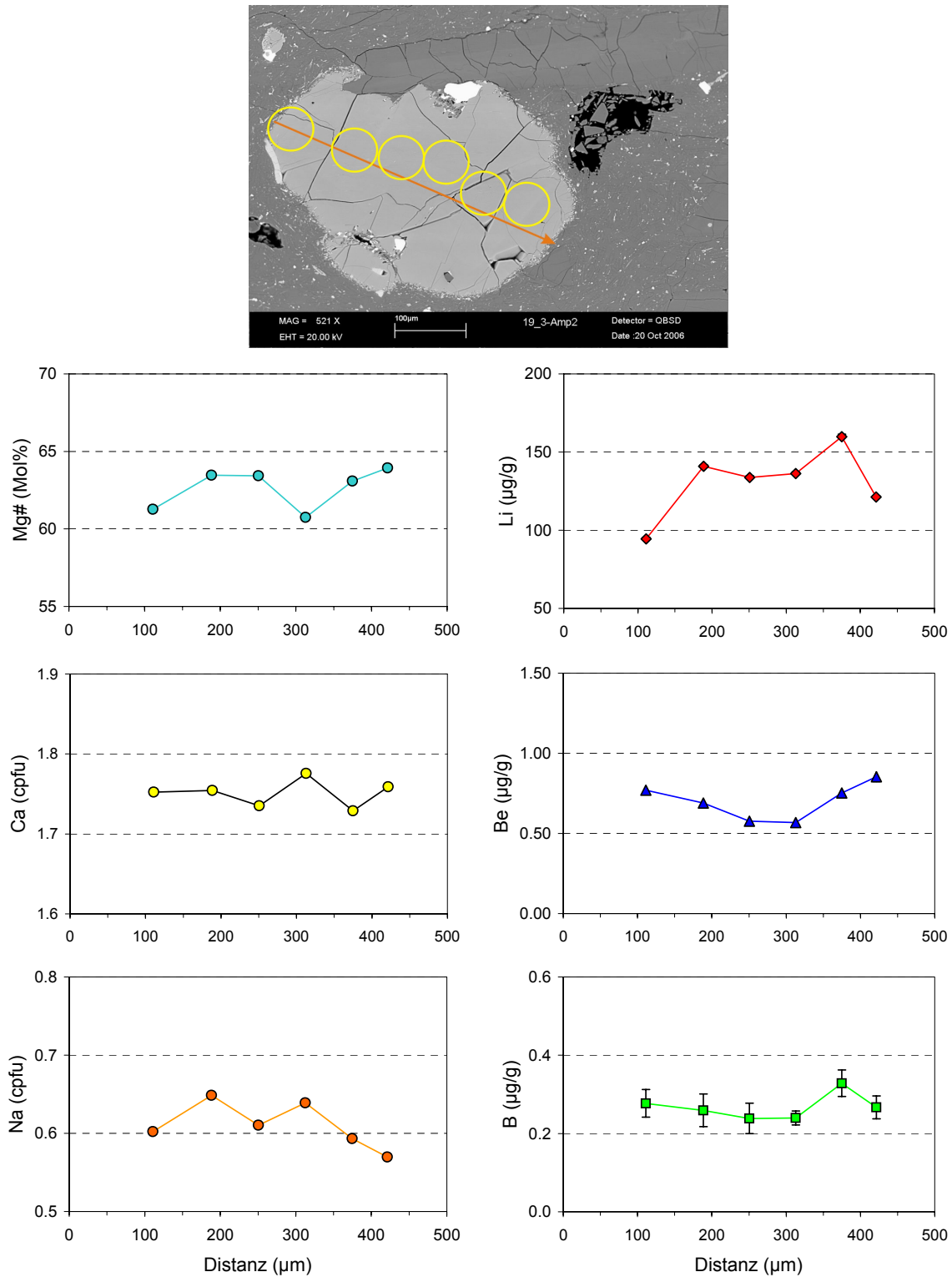
**Abb. 4.92.** Olivin NIS15-OI1 (LAL) hat zum Rand hin abfallende Mg-Zahlen. Die Li-Gehalte nehmen von Kern zum Rand zu. Die Be-Gehalte steigen von Kern zum Rand hin an. Die B-Gehalte schwanken.

#### 4.2.4. Amphibol (Amp)

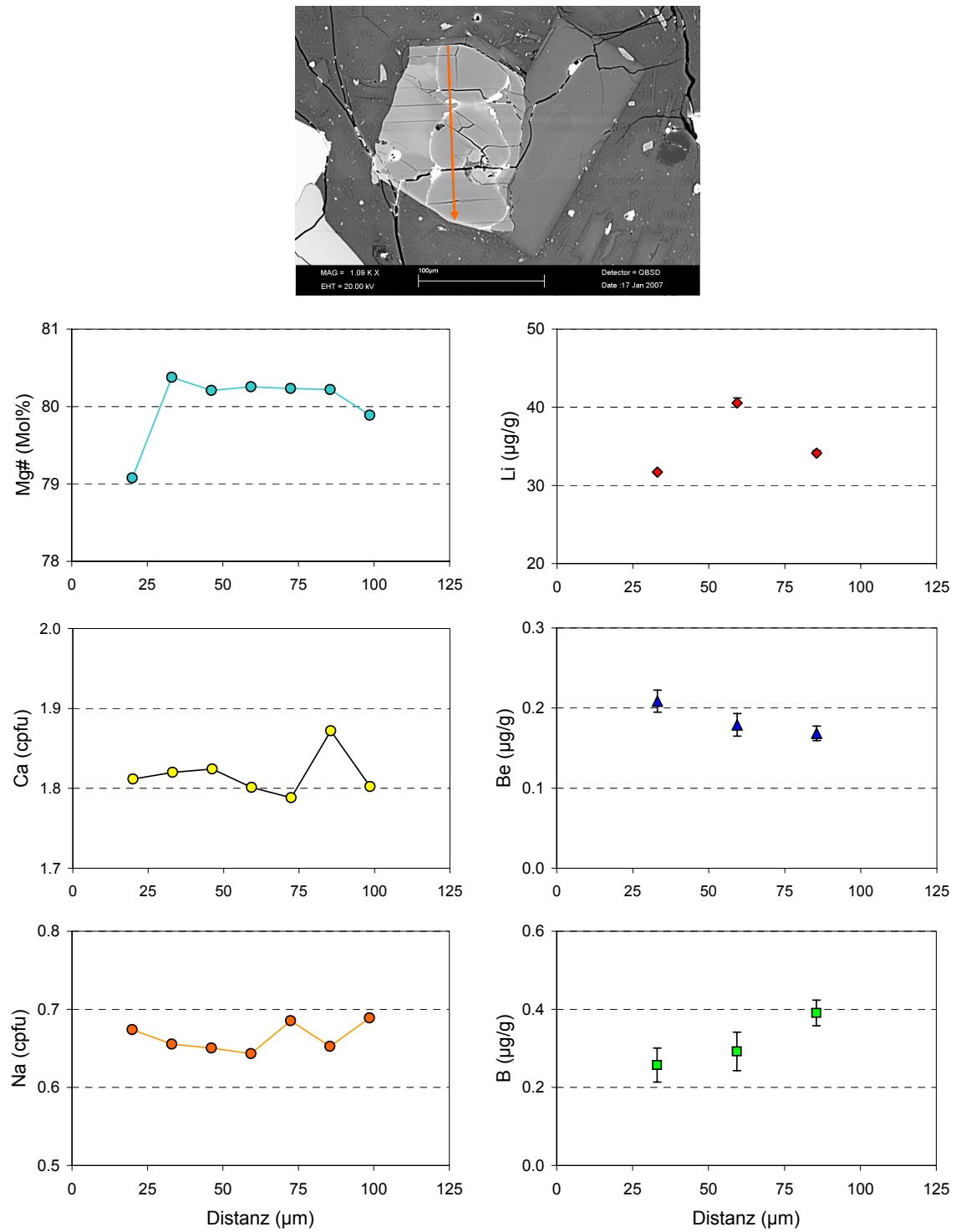
Da fast alle Amphibole in den Proben relativ klein sind, konnten maximal nur ein bis zwei Messpunkte analysiert werden. Probe NIS11 (Abb. 4.93) beinhaltet eine geringe Anzahl an Amphibolen. Sie haben relativ flache Li, Be- und B-Profile mit Li (88-95  $\mu\text{g/g}$ ), Be (1.3-1.4  $\mu\text{g/g}$ ) und B (0.3-0.8  $\mu\text{g/g}$ ). Probe NIS19-Amp1 (Abb. 4.94) ist relativ groß, so dass ein größeres Profil aus sechs Analysen gelegt werden konnte. Es zeigt, dass die Li-Gehalte vom inneren Kern nach außen leicht ansteigen (136-160  $\mu\text{g/g}$ ) und dann im äußersten Rand stark abfallen (100-121  $\mu\text{g/g}$ ). Beryllium steigt von Kern (0.5  $\mu\text{g/g}$ ) zu Rand (0.8  $\mu\text{g/g}$ ) leicht an. Bor (0.2-0.3  $\mu\text{g/g}$ ) zeigt eine Tendenz zu höheren Gehalten im Rand. Diese Probe hat auch die höchsten Absolutgehalte an Lithium, Beryllium und Bor. In den PCD sind wenige kleine Amphibol-Phänokristallen enthalten (Abb. 4.95), die variierende Li-, Be- und B-Gehalte zeigen (Li: 30-40  $\mu\text{g/g}$ , Be: 0.1-0.2  $\mu\text{g/g}$ , B: 0.2-0.4  $\mu\text{g/g}$ ). Bei den einzelnen Amphibolen in der Matrix der PCD zeichnet sich die Tendenz zu niedrigeren Li-Gehalten im Rand ab. In den Gesteinsfragmenten der PCD sind die Gehalte der drei Elemente ähnlich. Eine Zonierung konnte nicht erkannt werden, da auf Grund der Mineralgröße nur Einzelmessungen durchgeführt wurden. Gesteinseinschlüsse kommen in den Nikia-Laven und den PCD-Einheiten vor. Ein größerer Amphibol tritt in einem Gesteinsfragment der Nikia-Lava (NIS28: Abb. 4.96) auf. Seine Li-, Be- und B-Gehalte variieren, wie die der anderen Gesteinsfragmente (in Probe NIS28), um 7-60  $\mu\text{g/g}$  (Li), 0.2-0.4  $\mu\text{g/g}$  (Be) bzw. 0.05-0.4  $\mu\text{g/g}$  (B). In Gesteinsfragmenten der Nikia-Laven sind die Absolut-Konzentrationen der drei Elemente am niedrigsten.



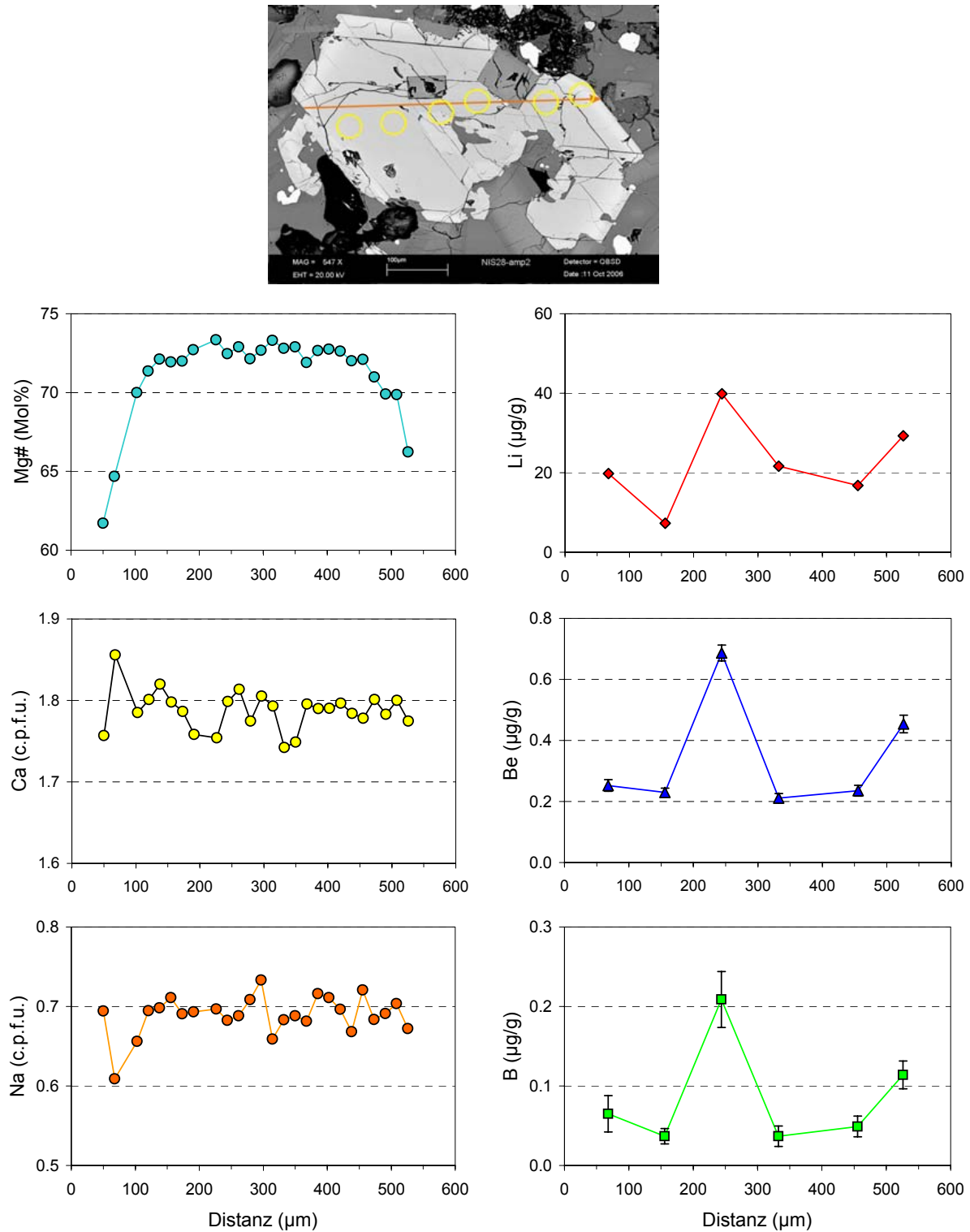
**Abb. 4.93.** Amphibol NIS11-Amp1 (MRL) ist weder in den Haupt- noch in den Spurenelementen ausgeprägt zoniert.



**Abb. 4.94.** Amphibol NIS19-Amp1 (UDL) hat im Kern erhöhte Li-Gehalte, die zum Rand hin abfallen. Die Be-Konzentrationen sind im Kern niedriger und steigen zum Rand leicht an.



**Abb. 4.95.** Amphibol NIS36-Amp1 (PCD): ein Amphibol in der Matrix hat im Kern erhöhte Li-Gehalte, die zum Rand hin abfallen.



**Abb. 4.96.** Amphibol NIS28-Amp3, ist ein Amphibol aus einem Gesteinsfragment mit zum Rand hin abfallenden Mg-Zahlen. Die Li-Gehalte sind tendenziell im Kern höher. Die Be- und B-Gehalte sind hingegen im Rand leicht erhöht. Eine Ausnahme bildet ein vermutlicher “Ausreißer”, der in allen drei Elementen etwas bis stark erhöhte Gehalte zeigt.

### 4.3. Lithium-Gehalte in den Mineralverwachsungen

Die Hauptelementzusammensetzung und die Gehalte an Li, Be und B der einzelnen Minerale wurden vorangehend schon beschrieben. Bei Messungen entlang von Verwachsungen zwischen Plagioklas und Klinopyroxen, aber auch Plagioklas und Olivin deuteten sich schon Tendenzen zu höheren Li-Gehalten in den Rändern der Klinopyroxene und Olivine an, während sich keine markante Veränderung der anderen Elemente abzeichneten. Um die Ursache näher zu untersuchen, wurden Profile mit der Ionensonde im Abstand von fünf Mikrometern über Plagioklas-Klinopyroxen und Plagioklas-Olivin Paare gelegt, bei denen nur die Elemente Lithium und Calcium analysiert wurden. Calcium wurde zur besseren Abgrenzung der Messpunkte von Plagioklas-Klinopyroxen bzw. Plagioklas-Olivin Paaren mit analysiert. Bei den Messungen musste auf einen glatten Übergang zwischen Plagioklas und Klinopyroxen bzw. Olivin geachtet werden.

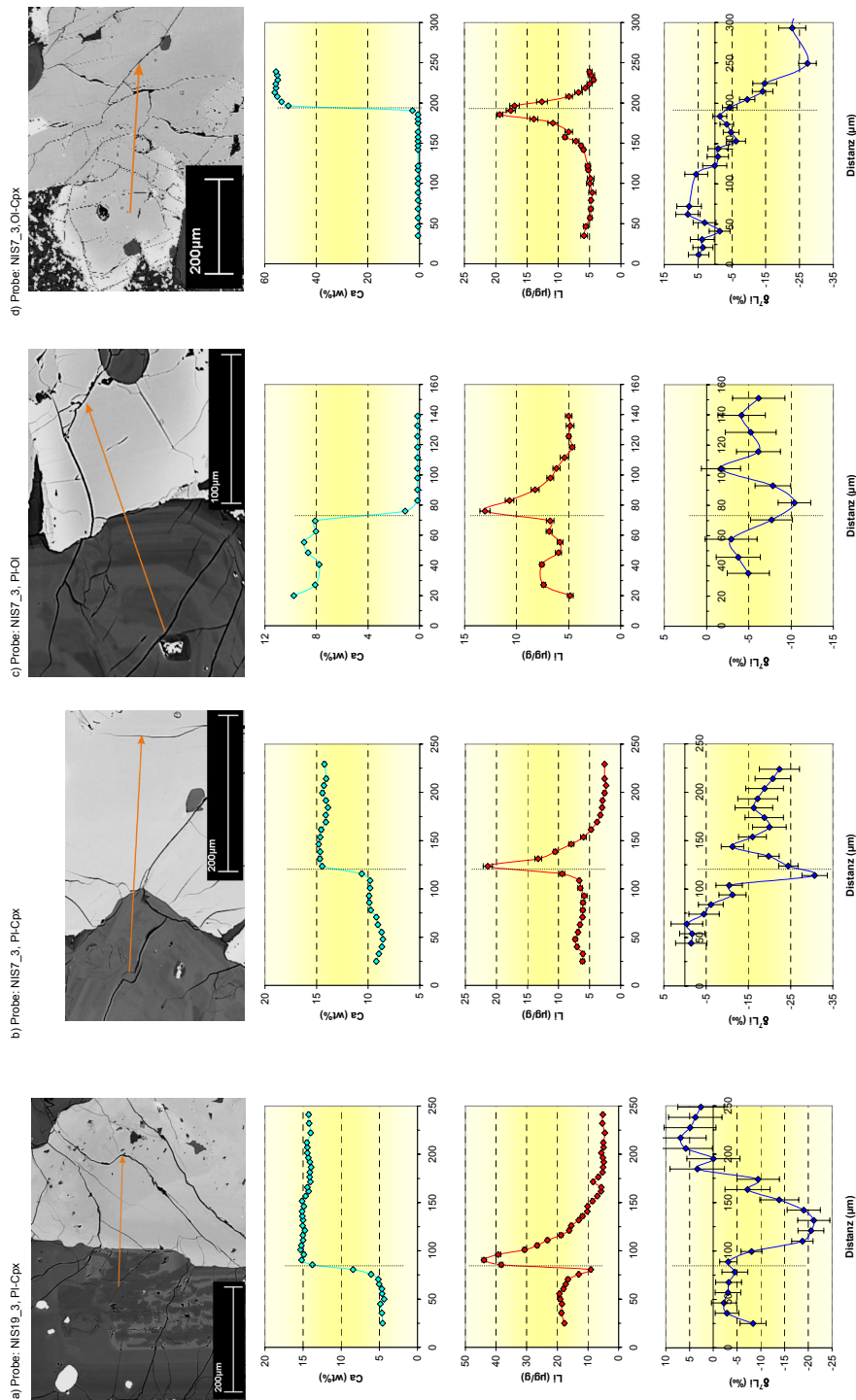
#### 4.3.1. Plagioklas-Klinopyroxen Verwachsung

Verwachsungen von Plagioklas-Klinopyroxen treten sehr häufig in den Andesiten und Dazit auf. Die Absolutgehalte an Lithium sind in den Daziten höher als in den Andesiten. Die Li-Gehalte im Klinopyroxen nahe des Kontaktes zum Plagioklas sind im Vergleich zum Klinopyroxenkern sehr hoch und nehmen stetig zum Rand hin über eine Strecke von etwa 50-100  $\mu\text{m}$  wieder ab (Abb. 4.97). Dabei liegen die Li-Gehalte im Klinopyroxenrand bei den Daziten bei 44  $\mu\text{g/g}$ , abfallend auf 5  $\mu\text{g/g}$  im Kern und bei den Andesiten 20-25  $\mu\text{g/g}$  im Rand, abfallend auf 2-3  $\mu\text{g/g}$  im Kern. Ein Profil wurde über einen scheinbar vom Klinopyroxen eingeschlossenen Plagioklas gelegt (Abb. 4.98). Der umschlossenen Plagioklas hat leicht höhere Ca-Gehalte als der an den Klinopyroxen angrenzende Plagioklas. Es zeichnen sich die selben Profile ab, gekennzeichnet durch hohe Li-Gehalte in den Rändern der Klinopyroxene mit einem stetigen Abfall zum Kern hin. Ähnliche Trends zeichnen sich auch beim Kontakt Matrix-Klinopyroxen ab. Ist das Profil nicht kurvenförmig, dass heißt, liegt der höchste Li-Gehalt des Klinopyroxens nicht direkt an der Plagioklasgrenze, sondern wird erst einige Messpunkte später erreicht (NIS4\_3-Pl-Cpx1), hängt dies mit einem weiteren angrenzenden Plagioklas zusammen bzw. einer nicht glatten Grenze zwischen Plagioklas und Klinopyroxen.

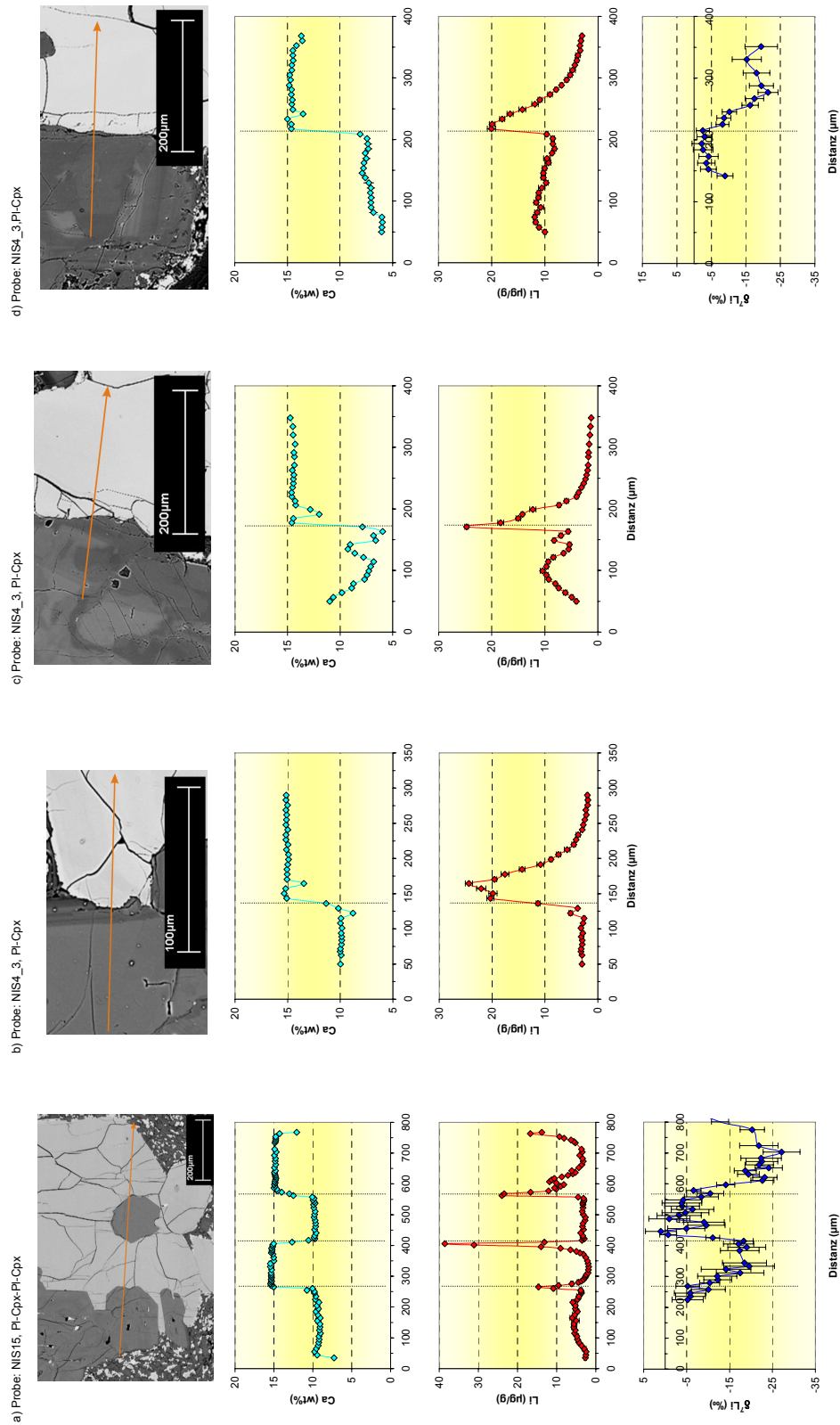
#### 4.3.2. Plagioklas-Olivin-Verwachsung

Verwachsungen von Olivin und Plagioklas treten nur in den Andesiten auf. Die Gehalte von Lithium im Olivinrand sind an der Grenze Olivin-Plagioklas gegenüber dem Kern stark erhöht (Abb. 4.97). Die Li-Werte fallen von 10-15  $\mu\text{g/g}$  (in einem Fall 25  $\mu\text{g/g}$ ) im Rand des Olivins über eine Distanz von etwa 60  $\mu\text{m}$  auf 5  $\mu\text{g/g}$  im Olivinkern ab.





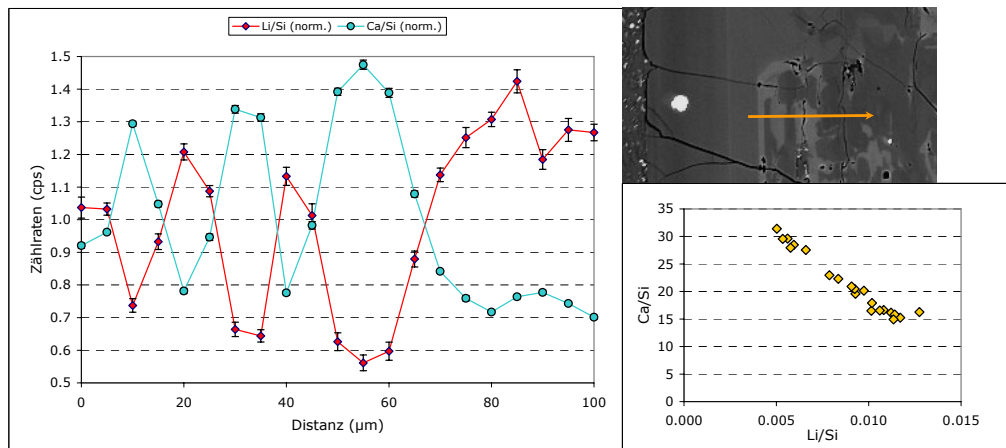
**Abb. 4.97.** Von links nach rechts: ein Profil zwischen Plagioklas-Klinopyroxen (Probe NIS19\_3). An zweiter Stelle ebenfalls ein Profil Plagioklas-Klinopyroxen, dann Plagioklas-Olivin, Olivin-Klinopyroxen. Die letzten drei Profile stammen alle aus einer Mineralverwachsung. Die Ca-Gehalte geben die genaue Grenze zwischen Plagioklas-Klinopyroxen wieder (höchste Werte im Klinopyroxen, mittlere im Plagioklas, niedrigste im Olivin). Der Li-Gehalt ist in der Mineralgrenze auf Seite des Klinopyroxens bzw. Olivins stark erhöht, fällt zum Kern hin ab und erreicht dort einen stabilen Wert. Beim Olivin-Klinopyroxen sind die Li-Gehalte auf beiden Seiten der Mineralgrenze erhöht.



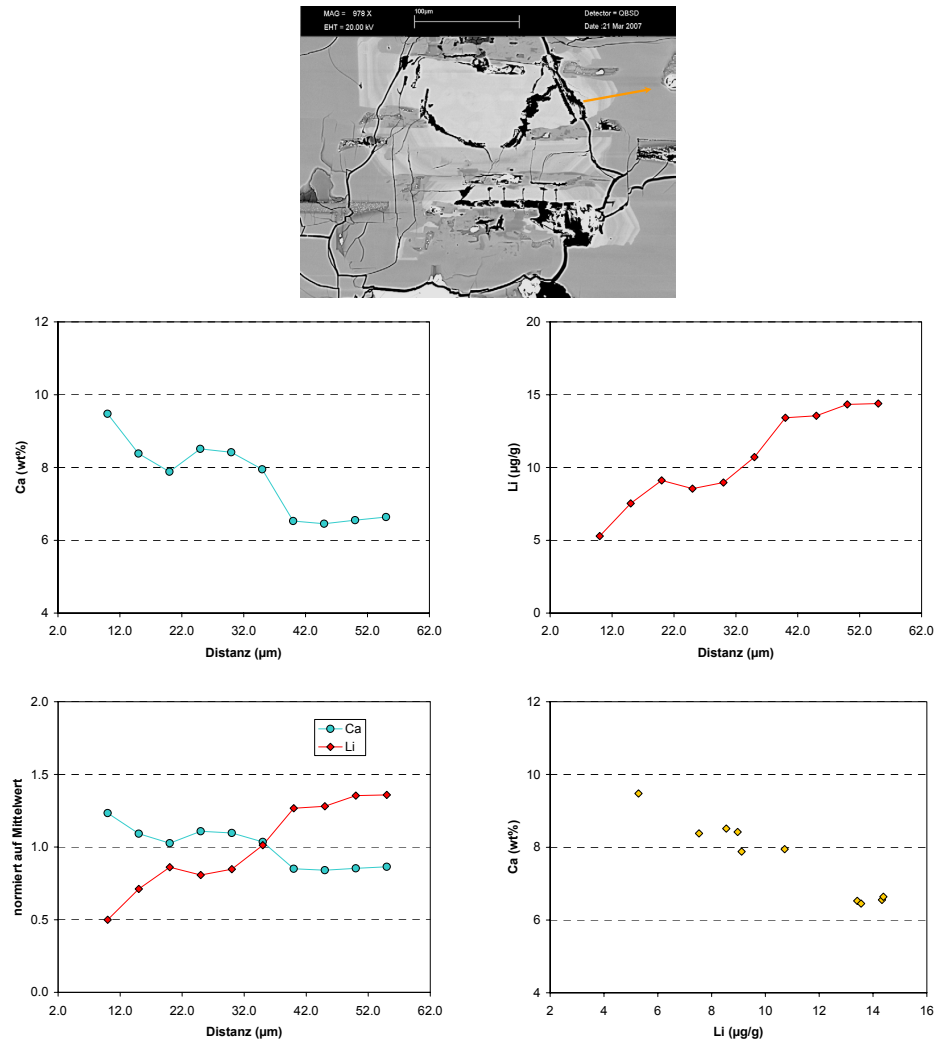
**Abb. 498.** von links nach rechts: ein Profil zwischen Plagioklas-Klinopyroxen-Plagioklaseinschluss-Klinopyroxen (Probe NIS15). An zweiter bis vierter Stelle ein Profil Plagioklas-Klinopyroxen (Probe NIS19\_3).

#### 4.4. Lithium-Gehalte in Plagioklas

Um ein besseres Verständnis über die Verteilung von Lithium im Plagioklas in Verbindung mit dem An-Gehalt zu erhalten, wurden kurze Profile im  $5\ \mu\text{m}$  Abstand über Plagioklase mit starker Zonierung im An-Gehalt gelegt, bei denen der Li- und der Ca-Gehalt bestimmt bzw. die Zählraten bestimmt wurden. Dabei zeigt sich deutlich, dass hohe Ca-Gehalte mit niedrigen Li-Gehalten verknüpft sind und umgekehrt. Die Gehalte sind negativ korreliert (Abb. 4.99). Diese Beobachtung wurde auch bei Messungen der Li- und Ca-Konzentrationen in Plagioklasen der Verwachsungen aus Plagioklas/Klinopyroxen und Plagioklas/Olivin gemacht (Abb. 4.100, Abb. 4.97, Abb. 4.98).



**Abb. 4.99.** Ca/Si- und Li/Si Zählraten aus Messungen von NIS19\_3-Pl8. Li/Si und Ca/Si sind eindeutig negativ korreliert.



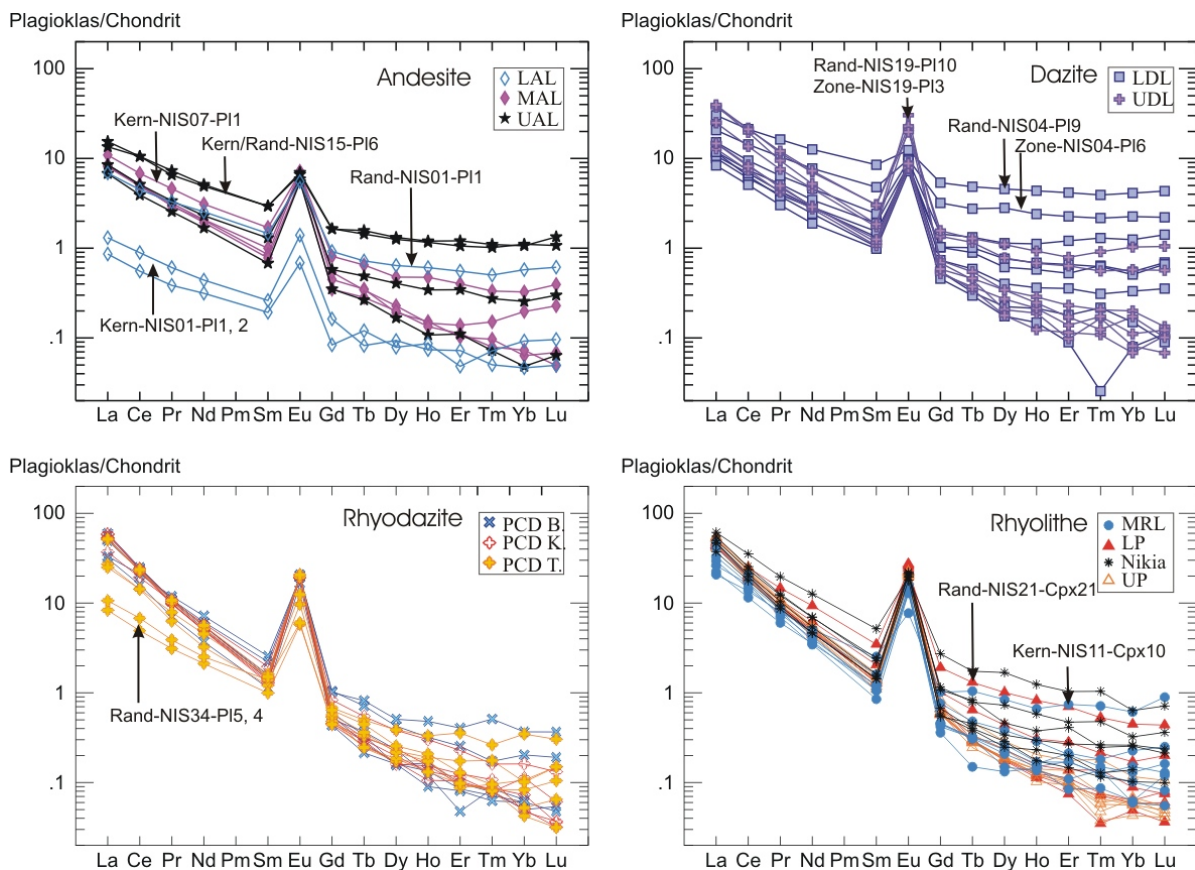
**Abb. 4.100.** Li- und Ca-Konzentrationen in NIS19\_2-Pl (Abstand der Messpunkte zueinander 5  $\mu\text{m}$ ). Li und Ca sind eindeutig negativ korreliert.

## 4.5. Seltene Erden (SEE) in Plagioklas und Klinopyroxen

Die Spurenelementanalysen an Plagioklasen und Klinopyroxen wurden an einem Element 2 von Thermo Finnigan durchgeführt (2), Abbildung der Messpunkte: Abb. 4.104 bis Abb. 4.107. Die Seltenen Erden wurden auf Chondrit normiert nach Sun und McDonough (1989). Die Einheiten werden nach geochemischer Einteilung (Andesite, Dazite, Rhyodazite, Rhyolithe) behandelt, nicht nach ihrer zeitlichen Reihenfolge.

### 4.5.1. Plagioklas (PI)

Bei den Plagioklasen ist eine kontinuierliche Abreicherung der SEE von den leichten zu den schweren hin zu erkennen (Ausnahme ist das Eu), siehe Abb. 4.101 und Abb. 4.102. Dieses Verteilungsmuster ist bei den weiter entwickelten Laven/Pyroklastika stärker ausgeprägt. Die andesitischen Einheiten zeigen eine Anreicherung in den leichten SEE und eher flache schwere SEE-Muster. Die Fraktionierung der leichten SEE nimmt von den Andesiten zu den Rhyolithen zu.



**Abb. 4.101.** Die Seltenen Erdmuster der Plagioklase sind in den Diagrammen nach Andesiten, Daziten, Rhyodaziten und Rhyolithen geordnet. Die Konzentrationen nehmen von den Andesiten bis zu den Rhyolithen zu. Selten treten Unterschiede zwischen Kern- und Randmessungen auf, bei denen die Randmessungen zu höheren Konzentrationen tendieren.

**Andesite** Die Plagioklase der LAL (Abb. 4.101 und Abb. 4.102) sind gegenüber den restlichen Einheiten deutlich abgereichert in den SEE. Die niedrigsten Gehalte an SEE haben der Kern von Pl1 und Pl2. Der Rand von Pl1 ist in seinen Gehalten an SEE deutlich nach oben zu höheren Gehalten verschoben und plottet ins Feld der MAL, UAL und LDL.

Die Plagioklase der MAL (Abb. 4.101 und Abb. 4.102) zeigen alle sehr ähnliche SEE-Muster; nur der Kern von Pl1 ist in seinen SEE-Gehalten leicht zu höheren Gehalten verschoben.

In den selben Bereich wie die MAL fallen auch die Plagioklase der UAL (Abb. 4.101 und Abb. 4.102). Allerdings ist hier ein stärkerer Unterschied zwischen Kern und Rand zu erkennen. Der Rand von Pl1 und der Kern von Pl6 sind in ihren SEE-Gehalten gegenüber den anderen UAL nach oben zu höheren Werten verschoben und haben eine geringere Europium-Anomalie. Ihre Gehalte entsprechen etwa den Plagioklasen der LDL und UDL.

**Dazit** Die Plagioklase der LDL (Abb. 4.101 und Abb. 4.102) gleichen in ihren Gehalten an SEE den MAL und UAL. Auch ihre schweren SEE-Mustern sind tendenziell flach. Die Zwischenzone von Pl6 und der Rand von Pl9 sind deutlich höher in ihren Gehalten an SEE und zeigen nur eine schwache Europiumanomalie. Ihr SEE-Muster ähnelt dem der Plagioklase der höheren UAL, auch wenn die Gesamtgehalte an SEE etwas höher sind. Ansonsten gleichen sich die Muster der LDL trotz starker Streuung im BSE Bild.

Die leichten SEE der Plagioklase der UDL (Abb. 4.101 und Abb. 4.102) plotten in den selben Bereich wie die LDL. Zu den schwereren SEE zeigen die Plagioklase der UDL eher fraktionierte als flache SEE-Muster. Ausnahme sind die Zwischenzone von Pl3 und der Rand von Pl10. Beide Analysen zeigen einen höheren Gehalt an SEE mit flachen schweren SEE-Mustern. Die Europium-Anomalie ist bei allen Mineralen ähnlich ausgeprägt.

**Rhyodazit bis Rhyolithe** Die SEE-Muster der Plagioklase von den PCD (Abb. 4.101 und Abb. 4.102) plotten alle in den selben Bereich. Nur Probe NIS37, mit dem Kern von Pl2 und Pl4, zeigt niedrigere Werte in den leichten SEE. Die Ränder von Pl4 und Pl5 der Probe NIS34 und der Rand von Pl4 in Probe NIS37 haben höhere Werte in den schweren SEE-Mustern. Plagioklase der Probe NIS36 überlappen stark mit den SEE-Mustern von Probe NIS34.

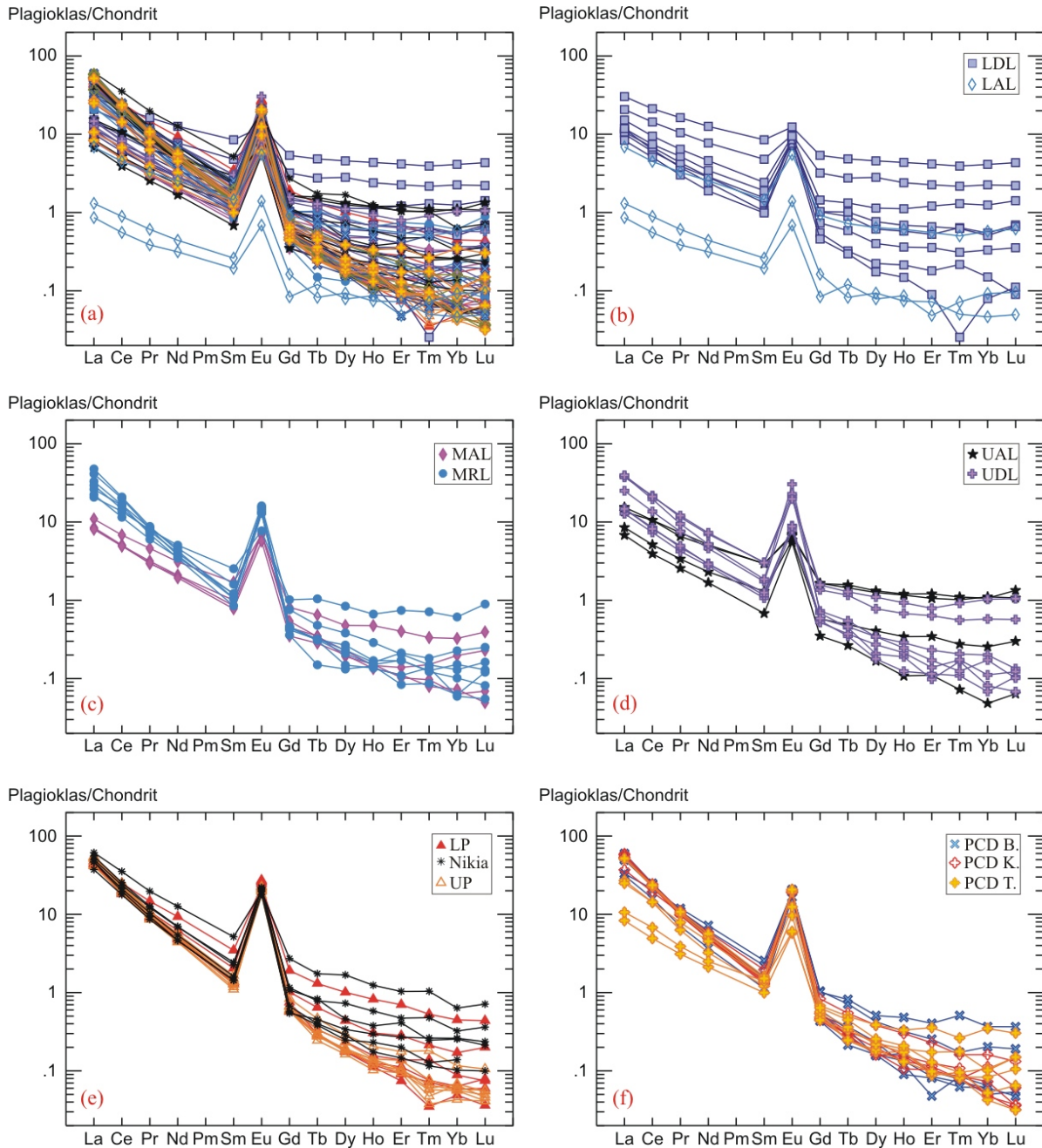
Die Plagioklase der MRL (Abb. 4.101 und Abb. 4.102) sind in ihren Gehalten an SEE deutlich niedriger als die anderen Rhyolithe und plotten eher ins Feld der UDL Plagioklase. Trotz im BSE Bild erkennbarer starker Zonierungen sind die Muster der verschiedenen Plagioklase fast identisch. Nur der Kern von Pl10, mit hohen An-Gehalten, ist in den schweren SEE gegenüber den anderen angereichert.

Die Plagioklase des LP (Abb. 4.101 und Abb. 4.102) sind sich ebenfalls sehr ähnlich in den Gehalten an SEE. Nur der Rand von Pl2 von NIS21 ist gegenüber den anderen LP leicht nach oben zu höheren Gehalten an SEE verschoben.

In das Feld der Plagioklase des LP und UP (Abb. 4.101 und Abb. 4.102) plotten auch die Nikia Laven. Die Gehalte an leichten SEE sind in allen Plagioklasen ähnlich. Nur in den mittleren und schwereren SEE sind unterschiedliche SEE-Muster von Pl3, Pl7 und Pl9 zu erkennen. Bei Pl3 sind Zwischenzone- und Rand-Analyse, bei Pl7 Rand- und Kern-Analyse sowie bei Pl9 die Kern-Analyse nach oben zu höheren Gehalten an SEE verschoben.



Die Plagioklase des UP (Abb. 4.101 und Abb. 4.102) überlappen in ihren Gehalten an SEE mit dem LP und sind fast deckungsgleich. Es ist eine starke Fraktionierung in den leichten und eine schwächere Fraktionierung in den schweren SEE sowie eine deutliche Eu-Anomalie zu erkennen.



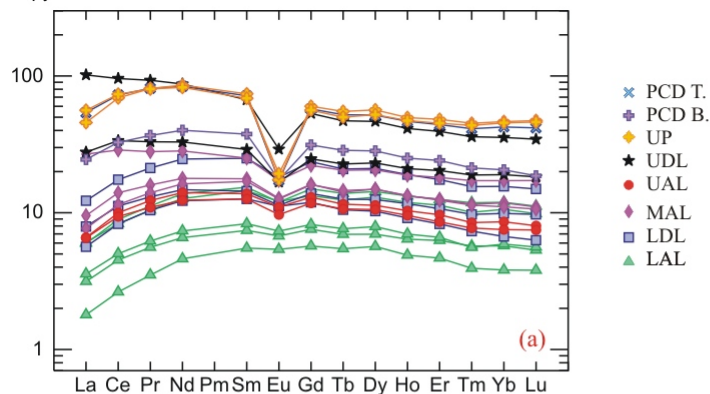
**Abb. 4.102.** Die Seltenen Erdmuster der Plagioklase sind in diesen Diagrammen einmal alle zusammen dargestellt (a) und dann den Eruptionszyklen nach geordnet (b-f). Die Konzentrationen nehmen von den Andesiten bis zu den Rhyolithen zu. Die Seltenen Erden wurden auf Chondrit normiert (Sun und McDonough, 1989).



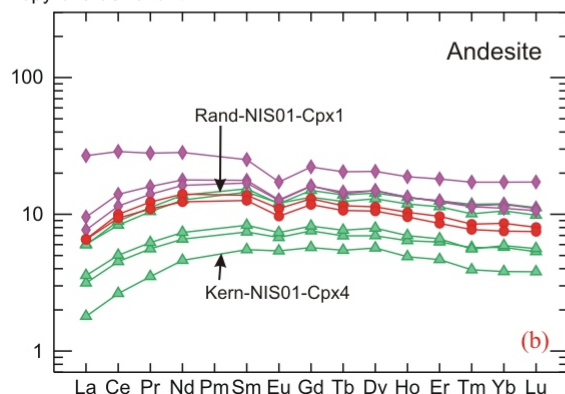
#### 4.5.2. Klinopyroxen (Cpx)

Die Klinopyroxene zeigen eine typische Anreicherung der Seltenen Erden (SEE) von den Andesiten über die Dazite bis zu den Rhyodaziten (Abb. 4.103). Die SEE-Muster der Prä-Caldera-Einheiten überlappen alle weitgehend über einen Bereich von ca. 2- bis 12-fach chondritisch. Die Klinopyroxene zeigen ab den Einheiten der UAL eine Europium-Anomalie. Die Post-Caldera-Einheiten sind zu höheren Gehalten an SEE verschoben und zeigen eine stark ausgeprägte negative Europium-Anomalie.

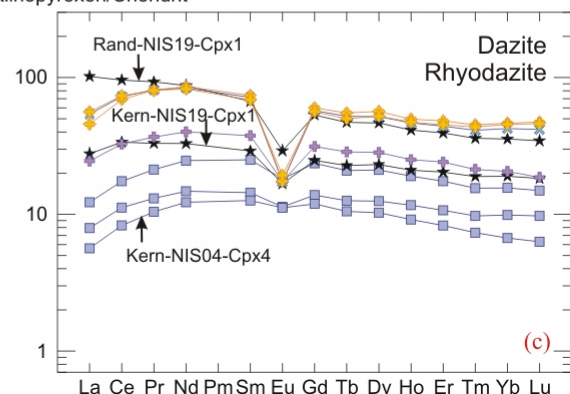
Klinopyroxen/Chondrit



Klinopyroxen/Chondrit



Klinopyroxen/Chondrit



**Abb. 4.103.** Die Seltenen Erdmuster der Klinopyroxene sind alle in (a) dargestellt und wurden zusätzlich unterteilt in (b) Andesite und (c) Dazite bis Rhyolithe. Die Konzentrationen nehmen von Andesiten bis Rhyolithen zu. Teilweise treten Unterschiede zwischen Kern- und Randmessungen auf, wobei die Randmessungen höhere Konzentrationen haben. Die Seltenen Erden wurden auf Chondrit normiert (Sun und McDonough, 1989).

**Andesite** Bei Betrachtung der Klinopyroxene der LAL (Abb. 4.103) fallen häufige Kern-Rand Zonierungen auf sowie die leichte Streuung in ihren SEE-Gehalten. Die Gehalte an SEE sind in diesen Proben am niedrigsten. Der Mg-reiche Kern des Cpx4 hat den geringsten Anteil an SEE aller Proben. Sein Rand enthält ähnliche Anteile an SEE wie der Rand des Cpx3, der einen Orthopyroxen umschließt. Der Rand des Cpx1 ist gegenüber den anderen Klinopyroxenen der LAL deutlich in SEE angereichert und zeigt als einziger eine leichte

Europium-Anomalie. Von seinen SEE-Gehalten fällt er ins selbe Diagrammfeld mit den MAL und UAL zusammen.

Die Gehalte an SEE in den Klinopyroxenen der MAL (Abb. 4.103) unterscheiden sich kaum voneinander. Sie sind gegenüber den LAL leicht angereichert in den SEE. Eine Ausnahme bildet Cpx1, der in den SEE im Vergleich zu den anderen Andesiten stark angereichert ist und eher in den Bereich der Dazite (UDL) plottet.

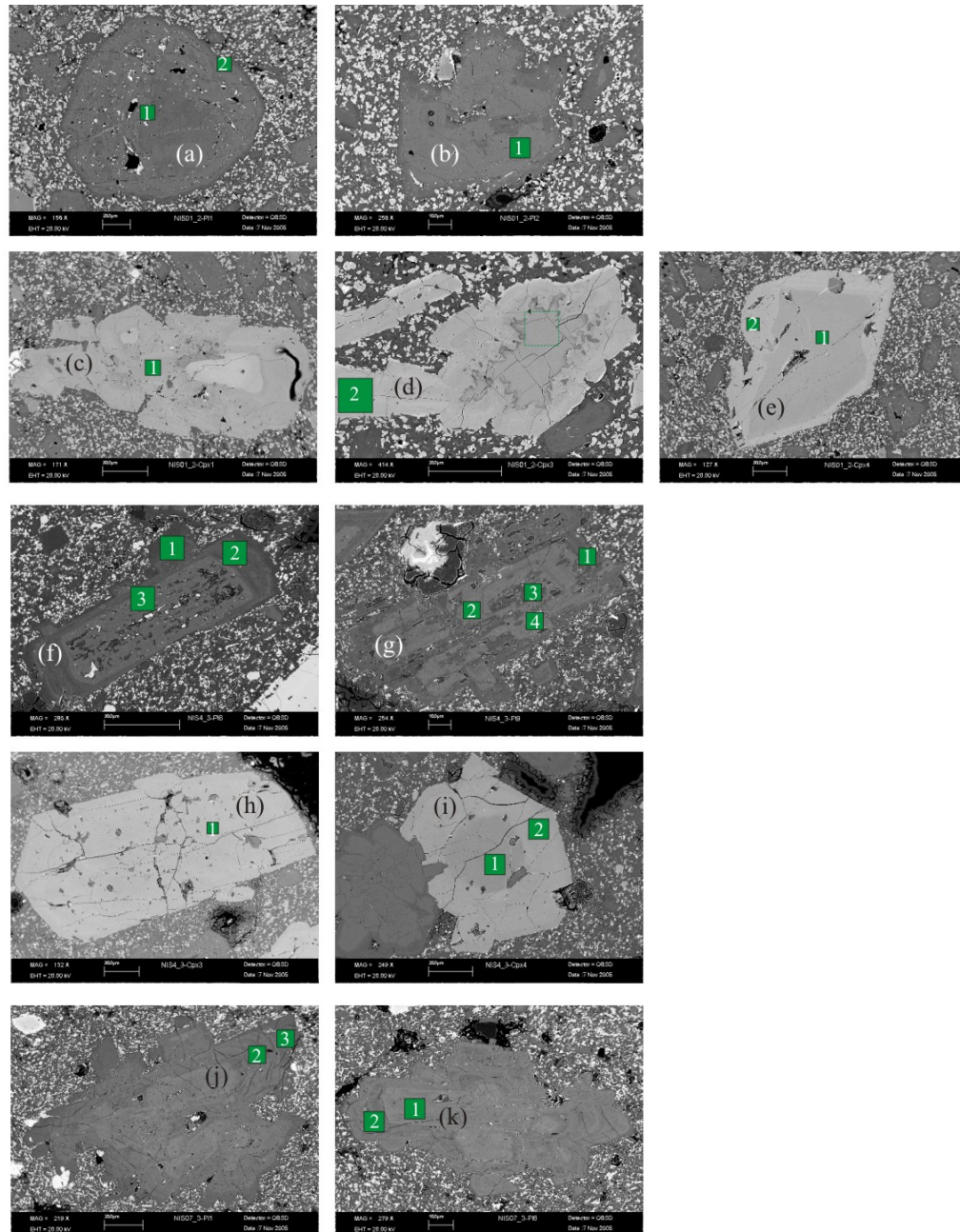
Die Klinopyroxene der UAL (Abb. 4.103) plotten in den mittleren Bereich des Diagramms, zwischen den LAL mit höheren SEE-Gehalten und den MAL mit niedrigeren Gehalten an SEE. Die Minerale zeigen untereinander keine Unterschiede in ihren Gehalten an SEE und haben eine leichte Europium-Anomalie.

**Dazite** Die Klinopyroxene der LDL (Abb. 4.103) entsprechen in ihren Gehalten an SEE ungefähr denen der MAL und UAL. Der Kern des Cpx 4 zeigt keine Europium-Anomalie und fällt mit dem Kern des homogenen Cpx3 in den selben Diagramm-Bereich. Der Rand des Cpx4 hingegen ist zu höheren Werten an SEE verschoben und zeigt eine Europium-Anomalie.

Der aus den UDL (Abb. 4.103) stammende (einzelne) Klinopyroxen unterscheidet sich deutlich in seinen Gehalten an SEE zwischen Rand und Kern. Der Rand ist stark in den SEE Erden angereichert und kommt im selben Diagramm-Feld mit den UP und den PCD zu liegen, während der Kern eher in den Bereich der der LDL plottet. Die Europium-Anomalie ist bei beiden etwa gleich ausgeprägt. Es fällt auf, dass die Fraktionierung in den leichten SEE (La-Sm) in diesem Klinopyroxen weniger stark ausfällt als bei den Klinopyroxenen der anderen Einheiten. Die leichten SEE-Muster erscheinen fast flach.

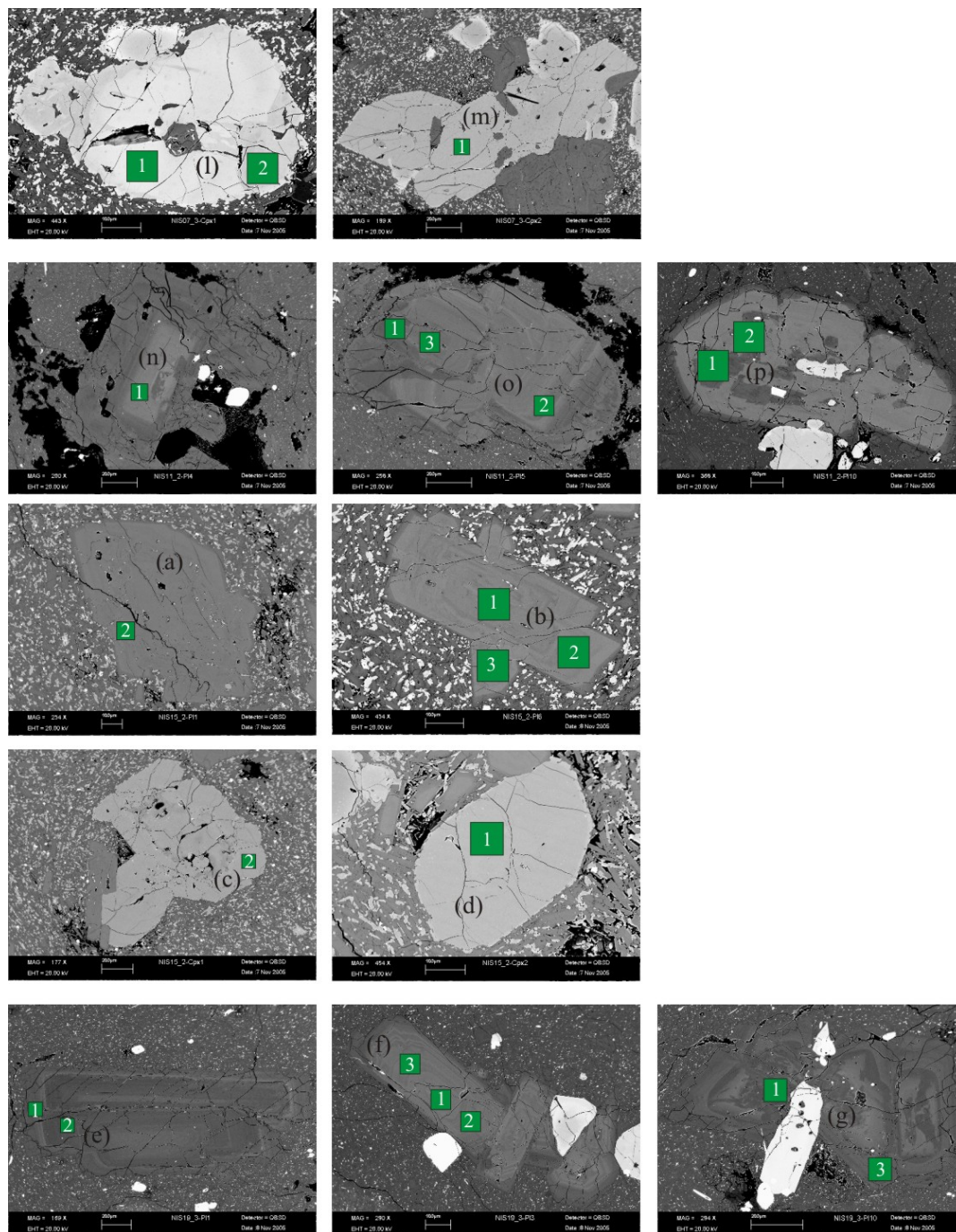
**Rhyodazite bis Rhyolithe** Die SEE-Gehalte der Klinopyroxene des UP (Abb. 4.103) sind sehr ähnlich. Gegenüber den Prä-Caldera-Einheiten sind sie deutlich in den SEE angereichert. Auch ihre Europium-Anomalie ist stärker ausgeprägt.

Die Klinopyroxene der Probe NIS37 der PCD (Abb. 4.103) plottet in den selben Bereich wie die des UP. Der Klinopyroxen der Probe NIS34 ist in seinen SEE-Gehalten gegenüber NIS37 nach unten zu niedrigeren Werten verschoben. Er kommt im Diagramm-Bereich neben den UDL mit niedrigeren und den LDL mit höheren Gehalten an SEE zu liegen. Die Europium-Anomalie dieses Pyroxens ist deutlich schwächer gegenüber den Klinopyroxen NIS37. Im BSE Bild ist eine Kern-Rand Zonierung zu erkennen, deren Rand allerdings zu schmal für eine Analyse ist.

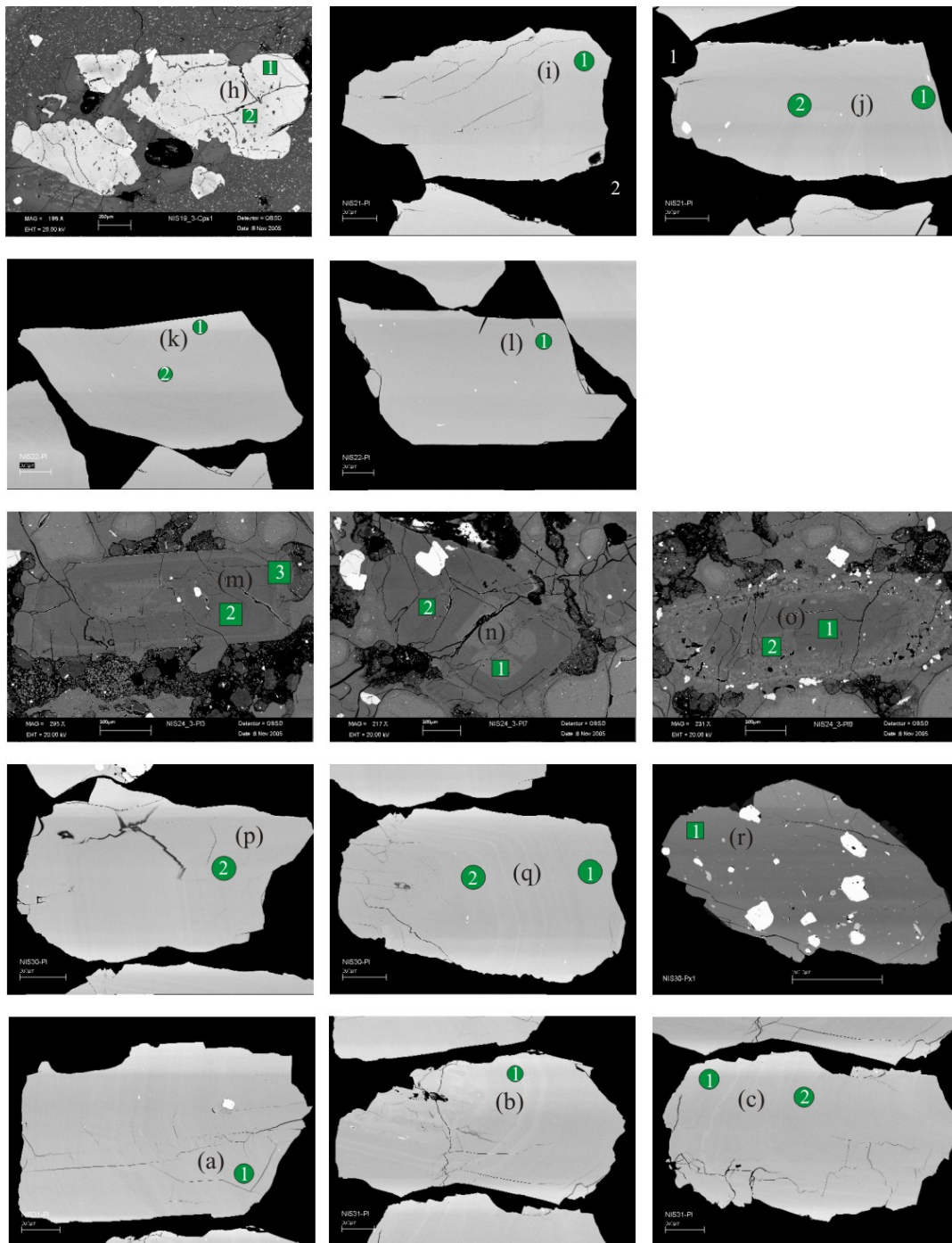


**Abb. 4.104.** Die Messpunkte wurden auf die BSE-Bilder der Plagioklase und Klinopyroxene übertragen. Die Bilder sind zeitlich von alt nach jung geordnet. Die Größe der Messpunkte (grüne Kasten/grüne Kreise) beträgt 90  $\mu\text{m}$ /100  $\mu\text{m}$ . (a) NIS01\_2-P11, (b) NIS01\_2-P12, (c) NIS01\_2-Cpx1, (d) NIS01\_2-Cpx3, (e) NIS01\_2-Cpx4, (f) NIS04\_3-P16, (g) NIS04\_3-P19, (h) NIS04\_3-Cpx3, (i) NIS04\_3-Cpx4, (j) NIS07\_3-P11, (k) NIS07\_3-P16.



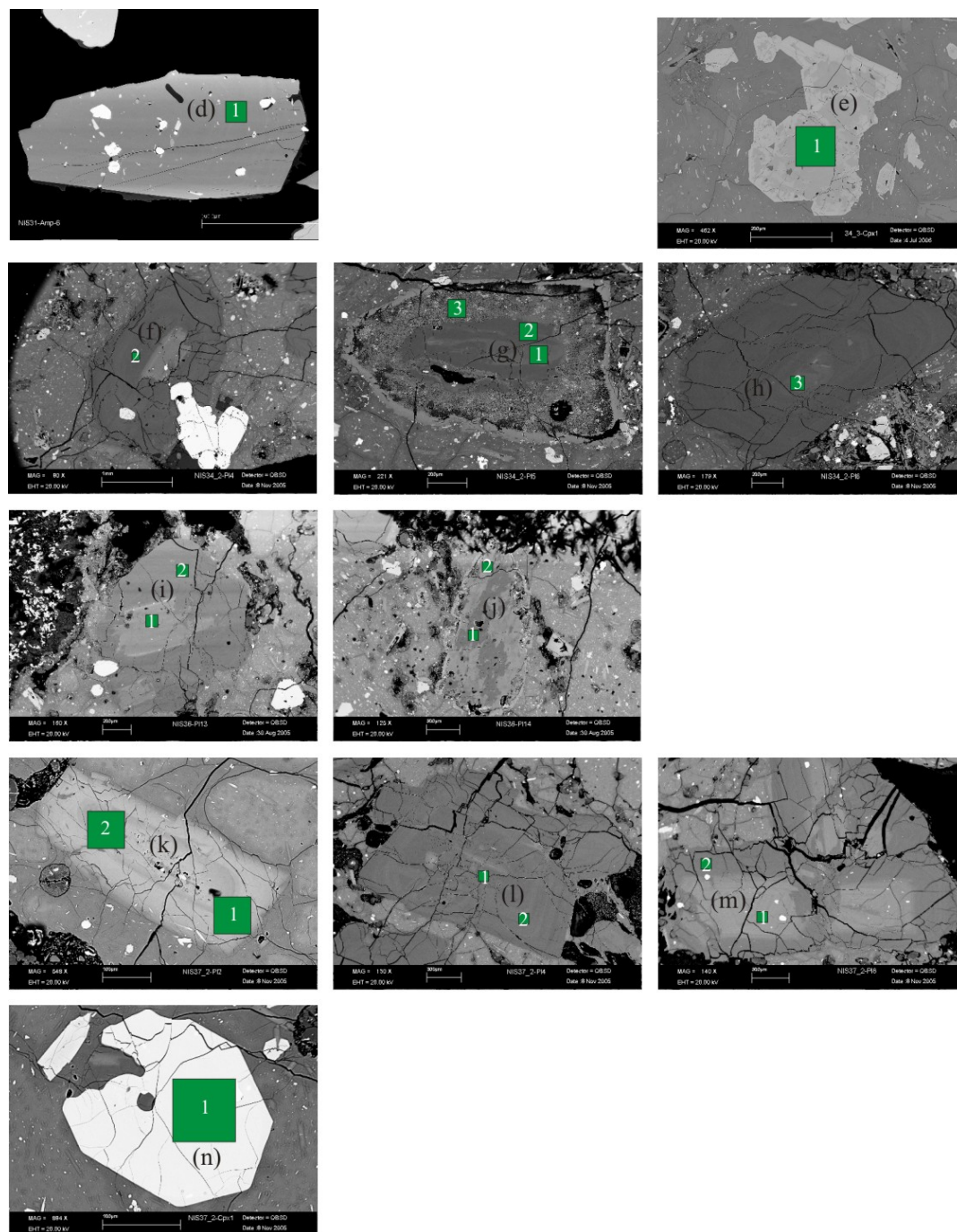


**Abb. 4.105.** Die Messpunkte wurden auf die BSE-Bilder der Plagioklase und Klinopyroxene übertragen. Die Bilder sind zeitlich von alt nach jung geordnet. Die Größe der Messpunkte (grüne Kasten/grüne Kreise) beträgt 90  $\mu\text{m}$ /100  $\mu\text{m}$ . (l) NIS07\_3-Cpx1, (m) NIS07\_3-Cpx2, (n) NIS11\_2-P14, (o) NIS11\_2-P15, (p) NIS11\_2-P110, (a) NIS15\_2-P11, (b) NIS15\_2-P1, (c) NIS15\_2-Cpx1, (d) NIS15\_2-Cpx2, (e) NIS19\_3-P11, (f) NIS19\_3-P13, (g) NIS19\_3-P110.



**Abb. 4.106.** Die Messpunkte wurden auf die BSE-Bilder der Plagioklase und Klinopyroxene übertragen. Die Bilder sind zeitlich von alt nach jung geordnet. Die Größe der Messpunkte (grüne Kasten/grüne Kreise) beträgt  $90\ \mu\text{m}/100\ \mu\text{m}$ . (h) NIS19\_3-Cpx1, (i) NIS21-P11, (j) NIS21-P12, (k) NIS22-P11, (l) NIS22-P12, (m) NIS24\_3-P13, (n) NIS24\_3-P17, (o) NIS24\_3-P19, (p) NIS30-P12, (q) NIS30-P13, (r) NIS30-Opx1, (a) NIS31-P11, (b) NIS31-P12, (c) NIS31-P13.





**Abb. 4.107.** Die Messpunkte wurden auf die BSE-Bilder der Plagioklase und Klinopyroxene übertragen. Die Bilder sind zeitlich von alt nach jung geordnet. Die Größe der Messpunkte (grüne Kasten/grüne Kreise) beträgt 90  $\mu\text{m}$ /100  $\mu\text{m}$ . (d) NIS31-Cpx6, (e) NIS34\_3-Cpx1, (f) NIS34\_2-P14, (g) NIS34\_2-P15, (h) NIS34\_2-P16, (i) NIS36-P113, (j) NIS36-P114, (k) NIS37\_2-P12, (l) NIS37\_2-P14, (m) NIS37\_2-P18, (m) NIS37\_2-Cpx1.

#### 4.6. Li-Isotopie der Plagioklase

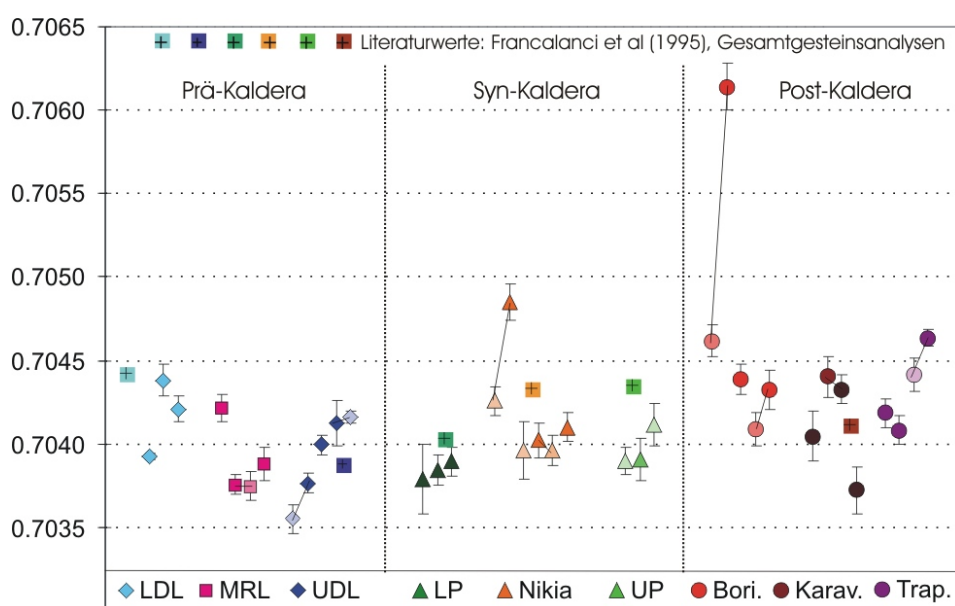
Bei einigen Plagioklasen sowie Verwachsungen aus Plagioklas-Pyroxen und Plagioklas-Olivin wurden zusätzlich die Li-Isotopenverhältnisse mittels Ionensonde bestimmt. Die Bestimmung der Verhältnisse diente vorwiegend als Anzeiger für Diffusion und deren Richtung. Die Li-Isotopie ist in den Diagrammen der Verwachsungen von Mineralen mit abgebildet (Abb. 4.97 und Abb. 4.98). Es fällt auf, dass die  $\delta^7\text{Li}$ -Werte der Plagioklase meist leicht unter 1 ‰ liegen. Die  $\delta^7\text{Li}$ -Werte im Klinopyroxenen liegen im Kern oft bei bis zu  $-25\text{‰}$  und nehmen zum Rand hin zu. Diese Art von Profil (sehr negativ im Kern und zum Rand hin ansteigend) kann auch bei einem Plagioklas der Bimse (NIS30-P114, Abb. 4.3) und einem Klinopyroxen (NIS07-Cpx2, Abb. 4.3) festgestellt werden.

#### 4.7. Sr-Isotopie der Plagioklase

Die Sr-Isotopie der Plagioklase wurde mittels Massenspektrometrie (LA-ICP-MS) bestimmt (2), Abbildung der Messpunkte Abb. 4.109. Die Variationsbreite der Sr-Isotopenverhältnisse innerhalb der Einheiten ist erstaunlich gering (Abb. 4.108). Bis auf zwei Randmessungen (Nikia, PCD) liegen die Verhältnisse bei  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7035\text{--}0.7045$ . Der Unterschied zwischen Kern- und Rand-Messung eines Plagioklases ist meist sehr gering und variiert unsystematisch. Generell zeigt sich bei Kern-Rand Messungen eher eine Tendenz zu niedrigeren Sr-Isotopenverhältnissen im Rand gegenüber dem Kern. Eine Ausnahme bildet der Rand von P11 der Nikia-Laven, der mit  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7048$  gegenüber den anderen Plagioklasen eine hohe Sr-Isotopie aufweist (Abb. 4.108). Dieser Plagioklas ist invers zoniert, hat also höhere An-Gehalte im Randbereich. Zusätzlich sind im Randbereich Schmelzeinschlüsse zu erkennen. Besonders auffällig ist der Kern von P11 der PCD (Boriatiko-Dom), der die höchste Sr-Isotopie aller Plagioklase zeigt mit  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7061$ . Dieser Plagioklas hat einen höheren An-Gehalt im Kern als die ihn umgebende Zwischenzone. Abgeschlossen wird er von einem schmalen Rand mit Siebstruktur, der ebenfalls einen höheren An-Gehalt als die Zwischenzone aufweist.

Die Ergebnisse wurden mit Analysen von Gesamtgesteinen aus der Literatur von Francalanci *et al.* (1995) verglichen. Es ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen (Abb. 4.108 oben). Die Sr-Isotopenverhältnisse liegen generell im gleichen Bereich bis zu leicht höheren Werten bei den Proben der Lower und Upper Pumice. Die veröffentlichten Sr-Isotopenverhältnisse von Buettner *et al.* (2005) lassen sich schlecht in das hier verwendete Einheiten System einordnen. Da die einzelnen Einheiten in dieser Arbeit nicht voneinander unterschieden wurden, deshalb werden sie nicht mit einbezogen. Die Sr-Isotopenverhältnisse dieser Arbeit geben  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70364\text{--}0.70462$  für Prä-Caldera-Einheiten und  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70420\text{--}0.70439$ . Die Tendenz zu höheren Isotopenverhältnissen in den Post-Caldera-Einheiten stimmen mit dieser Arbeit überein, sowie die Variationsbreite der Isotopenverhältnisse.

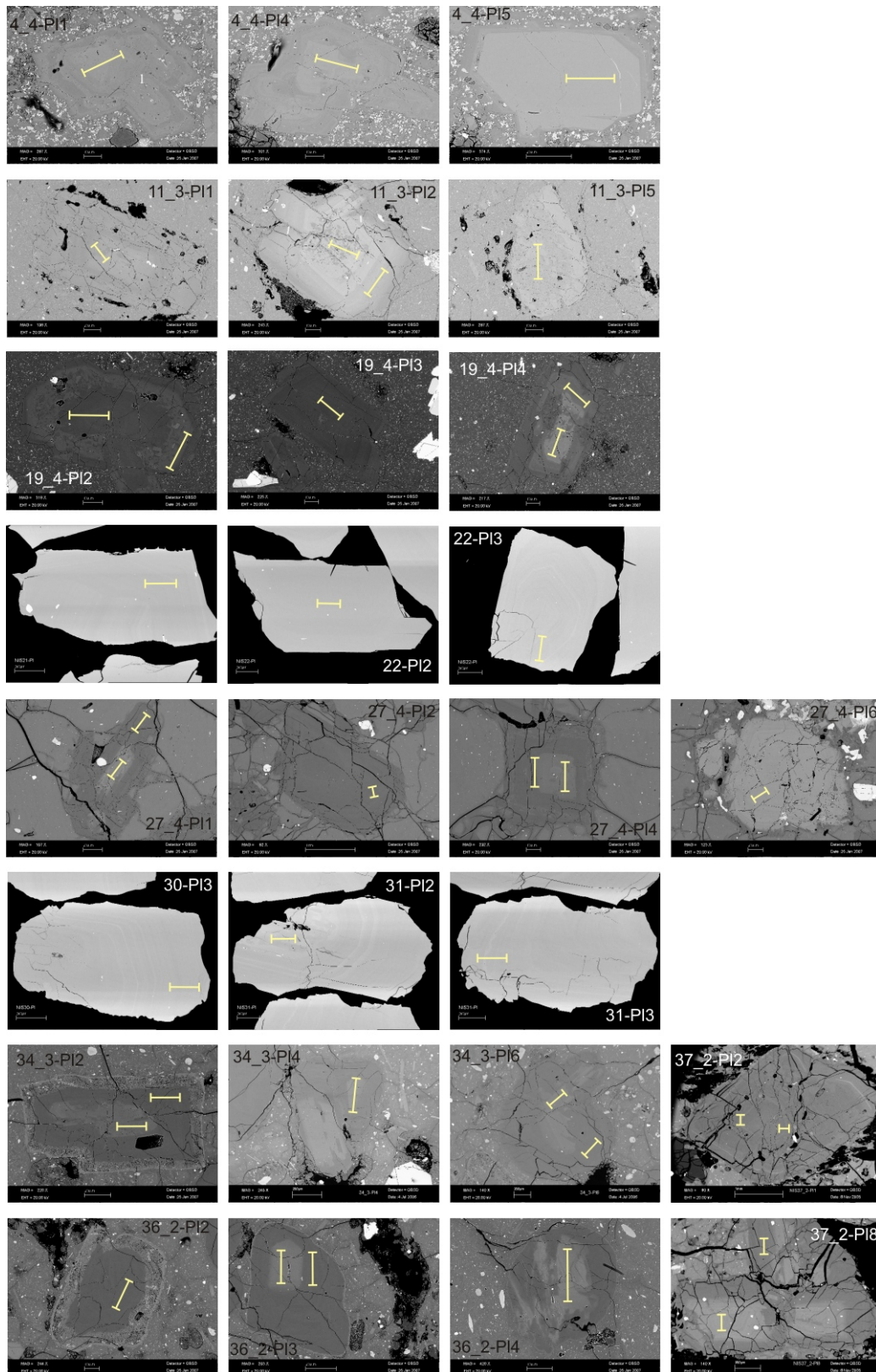




**Abb. 4.108.** Sr-Isotopenverhältnisse der Plagioklase geordnet nach Einheit (von alt nach jung). Die Literaturwerte wurden mit der entsprechenden Farbe der Einheit abgebildet. Die Randmessungen wurden in einer Farbstufe heller als die Kerne der selben Einheit geplottet und mit einer Verbindungslinie dem entsprechenden Kern zugeordnet. Die Verhältnisse variieren kaum, abgesehen von zwei Kernmessungen. Es deutet sich eine Tendenz zu leicht ansteigenden Isotopenverhältnissen von den Syn- zu den Post-Caldera-Einheiten an. Innerhalb der Prä-Caldera-Einheiten, nehmen die Verhältnisse zu den Syn-Caldera-Einheiten eher ab.

#### 4.8. Hauptelementkonzentrationen und Li-, Be und B-Gehalte in der Matrix

Nur bei den Nikia Laven besteht die Matrix ganz aus Glas. Bei den PCD ist der Glasanteil hoch, es sind aber auch noch viele Plagioklaskristalle enthalten. Auch bei den UDL kann in manchen Mineralzwickeln Glas gefunden werden. Die Hauptelemente sind in allen 3 genannten Einheiten sehr ähnlich verteilt. Nur in den Gesteinseinschlüssen der PCD, die ebenfalls Glas enthalten, sind die Gehalte an  $P_2O_5$ , FeO und  $K_2O$  etwas höher, während weniger  $SiO_2$  und CaO enthalten ist. Die  $SiO_2$ -Gehalte der PCD-Gläser sind gegenüber den anderen leicht erhöht bei niedrigeren FeO Gehalten. Die Li-Gehalte der Matrix (aus kleinen Mikrolithen) wurden versuchsweise in der Probe NIS7\_3, NIS15 und NIS19\_3 bestimmt. Die Gehalte betragen für NIS7\_3: 1-15  $\mu g/g$ , für NIS15: 5-15  $\mu g/g$  und für NIS19\_3: 9-46  $\mu g/g$ . Die Li-, Be- und B-Gehalte in den Gläsern von NIS24, NIS27 und NIS28 schwanken um 40 bis 55  $\mu g/g$  (Li), 2.2  $\mu g/g$  (Be) und 41  $\mu g/g$  (B). Die B-Isotopenverhältnisse wurden nur im Glas der Nikia-Laven bestimmt. Sie liegen bei etwa  $-2\text{‰}$  in Probe NIS24 und  $-0.4\text{‰}$  bei Probe NIS27.



**Abb. 4.109.** Die Messprofile der Sr-Isotopenverhältnisse wurden in die BSE-Bilder der einzelnen Plagioklase eingetragen. Das BSE-Bild spiegelt den An-Gehalt wider. Hohe An-Gehalte sind mit hellen Farben, niedrigere Gehalte mit dunkleren Farben verbunden.

## 5. Diskussion

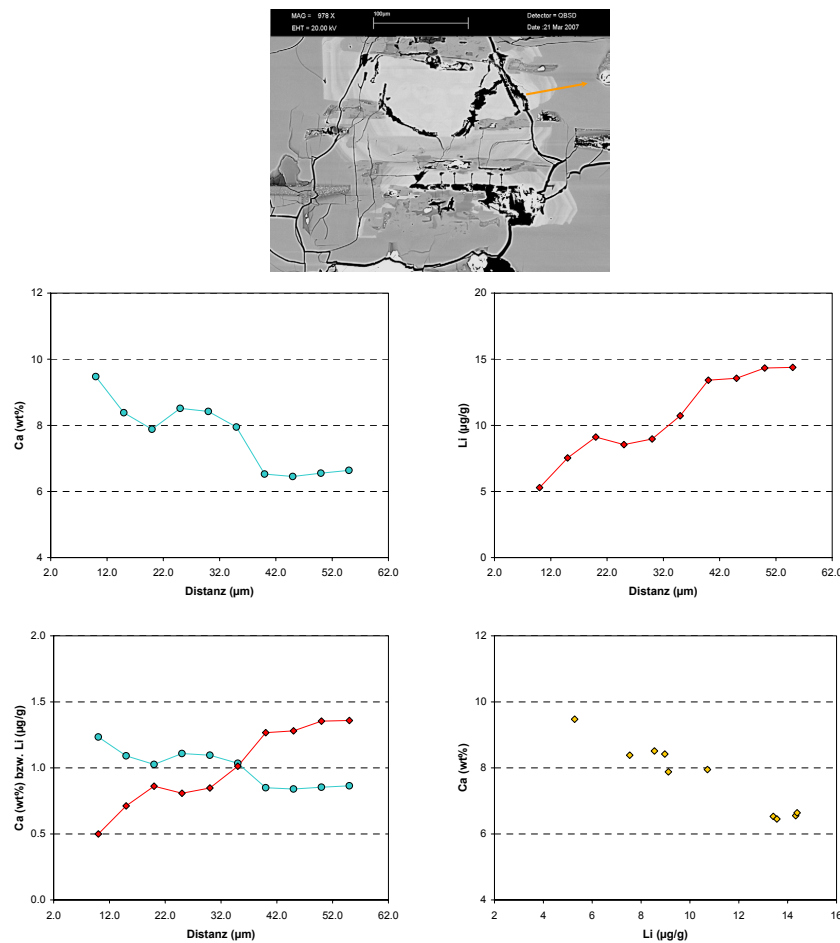
### 5.1. Verteilungskoeffizient von Li in Plagioklas

Der Verteilungskoeffizient  $K_i$  gibt eine Aussage darüber, wie sich ein Element  $i$  zwischen zwei Phasen verteilt:

$$K_i = \frac{PhaseA}{PhaseB} \quad (5.1)$$

Der Verteilungskoeffizient  $K_{Li}^{Min/Liq}$  gibt eine Vorhersage, wieviel Li in ein Mineral im Verhältnis zur Konzentration des Elements in der Schmelze unter Gleichgewichtsbedingungen eingebaut wird. Der Einbau von Li in Plagioklas hängt also zunächst von seinem Verteilungskoeffizienten zwischen Plagioklas und Schmelze ab und beträgt nach verschiedenen Autoren durchschnittlich 0.25 bei 1100-1250°C (Abb. 1.1). Nach Bindeman *et al.* (1998) und Bindeman und Davis (2000) ist dieser Verteilungskoeffizient von Li unabhängig bzw. nur schwach abhängig vom An-Gehalt im Gegensatz zu anderen Elementen wie z.B. Sr (Gilletti und Casserly, 1994). Hängt der Verteilungskoeffizient von Li zwischen Plagioklas und Schmelze nicht vom An-Gehalt ab, wird Li bei Änderung der Schmelzzusammensetzung versuchen, sich im Kristall gleichmäßig zu verteilen. Mit der Zeit gleicht sich durch Diffusion die Zusammensetzung über den gesamten Kristall aus. In diesem Fall dürften Plagioklase mit unterschiedlichem An-Gehalt, die gleiche Li-Konzentration aufweisen. Trotzdem ist ein Zusammenhang zwischen Li-Konzentration und An-Gehalt vor allem in Plagioklasen mit starken Unterschieden im An-Gehalt zu beobachten (siehe auch Cabato (2006)). Bei Messungen in 5  $\mu\text{m}$  Schritten über Zonen mit starker Zonierung im An-Gehalt zeichnet sich eine deutlich negative Korrelation von Li und An-Gehalt ab (Abb. 5.1). Wenn die Annahme, dass kein Zusammenhang zwischen An-Gehalt und Li-Konzentration besteht, richtig ist, müsste die beobachtete Zonierung nach der Entstehung sehr schnell eingefroren worden sein, da diese Korrelation ansonsten durch Diffusion zerstört wäre. Weiterhin wurden in dieser Arbeit einige Messungen in Mikrolith-Matrix bzw. Glasmatrix und angrenzendem Plagioklasrand durchgeführt (Tab. 5.1). Diese daraus errechneten Verteilungskoeffizienten variieren zwischen 0.06 bis 0.62 und zeigen eine leichte Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von Li in Plagioklas. Die Zusammensetzung von Mikrolithen entspricht eher der Zusammensetzung der Schmelze zum Zeitpunkt der Keimung der Kristalle als der finalen Grundmassenzusammensetzung. Der äußerste Rand des Kristalls ist zu klein, um seine Zusammensetzung zu analysieren (Berlo *et al.*, 2007).

Bei Betrachtung der gemessenen Verteilungskoeffizienten von Cabato (2006) liegen diese bei den natürlichen Proben bei etwa 0.3. Weiterhin ähneln sich die Ränder der Plagioklase in ihrer chemischen Zusammensetzung, sind also unter ähnlichen Bedingungen entstanden. Die Messungen in Plagioklasrand und Glas wurden (wie auch die meisten dieser Arbeit) mit einem Spot von etwa 40  $\mu\text{m}$  Durchmesser gemessen. In den hoch aufgelösten Li-Profilen der Ver-



**Abb. 5.1.** Plagioklas NIS19\_2-Pl hat hohe An-Gehalte im Kern, die im Rand abfallen. Zur Bestimmung der Li- und Ca-Konzentration wurde über einen kleinen Bereich ein Profil mit einem Messpunktabstand von 5  $\mu\text{m}$  gelegt.

wachungen (Abb. 4.3) wird ersichtlich, dass über einen Abstand von 60-100  $\mu\text{m}$  große Konzentrationsänderungen stattfinden können, die mit einem größeren Strahl nur abgeschwächt als Mischanalyse beobachtet werden.

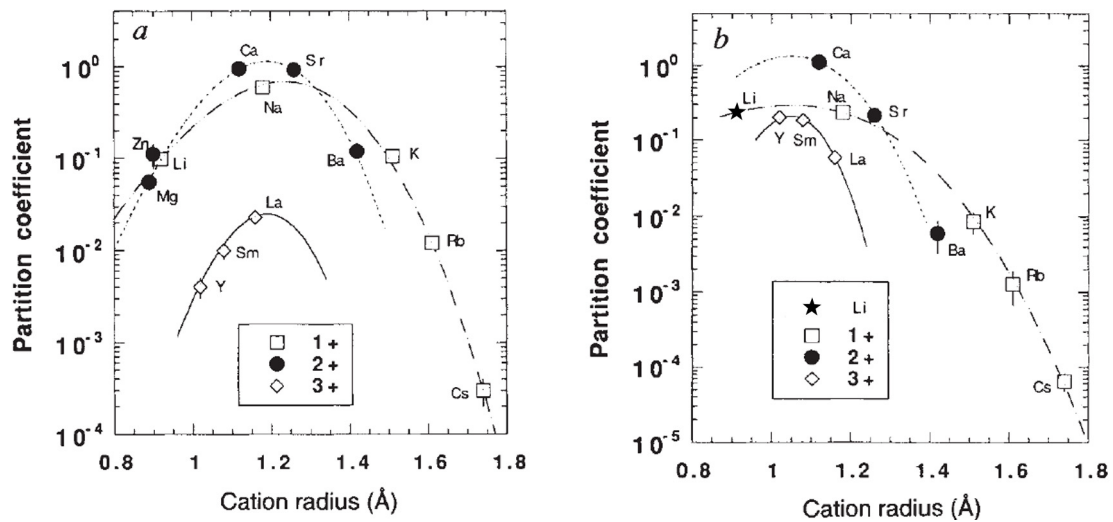
Weitere Veröffentlichungen (Abb. 1.1 siehe auch Kapitel 1.2) zeigen eine weite Spannbreite an Verteilungskoeffizienten für Li in Plagioklas von 0.15 bis 0.69 bei Temperaturen von 1150-1300°C in verschiedenen Gesteinstypen, allerdings mit keiner klaren Abhängigkeit zum An-Gehalt. Da viele der Daten durch Messungen mit der LA-ICP-MS erstellt wurden, ist auch hier die räumliche Auflösung ein Problem bzw. ein Faktor der Ungenauigkeit. In dem dargestellten Diagramm (Blundy und Wood, 1994) kann ein Verteilungskoeffizient für Li in Plagioklas (M Position) bei  $\text{An}_{89}$  und 1251°C von 0.09 abgelesen werden (Abb. 5.2). Dieser experimentell bestimmte Wert ist deutlich niedriger als die beobachteten Werte von Bindeman *et al.* (1998); Bindeman und Davis (2000) und anderen (Abb. 1.1), in denen aber auch keine Plagioklase mit solch hohen An-Werten angeführt werden wie unter Blundy und Wood (1994).

Blundy und Wood (2003) und Blundy und Wood (1994) bringen den Verteilungskoeffizi-

Probe	Li-Matrix (Mittelwert)	Li im Plagioklas-Rand	Errechneter $K_{Li}$	An-Gehalt im Plagioklas
NIS 07 *	1 – 15 (8)	5	0.62	75
NIS 15 *	5 – 15 (8)	3	0.37	80
NIS 19 *	9 – 46 (27)	15	0.55	45
NIS 27 °	40 – 48 (44)	10 – 11	0.25	30
NIS 28e °	45 – 55 (50)	2 – 3	0.06	70
NIS 37 °*	50	13	0.26	40

**Tab. 5.1.** Errechnete Verteilungskoeffizienten von Li zwischen Plagioklas und Glas bzw. Mikrolith-Matrix in den Proben von Nisyros (MAL, UAL, UDL, Nikia, PCD). Es wurden mehrere Messpunkte ins Glas bzw. die Matrix gesetzt und daraus der Mittelwert gebildet. Aus diesem wurde der Verteilungskoeffizient errechnet. \* bezeichnet Proben mit Mikrolith-Matrix (vorwiegend Plagioklas), ° sind Proben mit Glasmatrix, e steht für Einschluss; die Probe NIS37 enthält vorwiegend Glas mit kleinen Mikrolith-Einsprenglingen.

enten verstärkt mit dem elastischen Modulus in Verbindung und weisen auf den Einfluss von Größe und Ladung eines Teilchen in Verbindung mit dem Gitterplatz hin. Albit hat eine größere Elastizität des Gitters, was den Einbau von Komponenten mit leicht unterschiedlicher Größe einfacher macht. Neben Druck und Temperatur hat die Schmelzzusammensetzung einen Effekt auf den Verteilungskoeffizienten. In den Si-reichen Schmelzen ist der Verteilungskoeffizient höher als in den Si-ärmeren Systemen. Weiterhin wird eine unterschiedlich starke Temperatur- und Druckabhängigkeit für unterschiedliche Valenzen vorausgesagt, welche bei niedrigeren Valenzen stärker ist. n. Der Verteilungskoeffizient inkompatibler Elemente ist bei höheren Temperaturen größer und nimmt zu niedrigeren Temperaturen ab. Wasser tritt meist erst bei niedrigeren Temperaturen in der Schmelze auf. Da Wasser sich nicht ideal mit der Schmelze mischt, wird die Aktivität der Komponenten der Schmelze herabgesetzt und der Verteilungskoeffizient kleiner. Ist der Temperatureffekt größer als der des Wassers, wird der Verteilungskoeffizient trotz Anwesenheit des Wassers größer. Überwiegt der Effekt des Wassers gegenüber der Temperatur wird der Verteilungskoeffizient absinken. Nach Singer *et al.* (1995) spielt starke Abkühlung verbunden mit schnellen Wachstumsraten eine wichtige Rolle bei der Verteilung von Sr, K, Mg und Ti in den Plagioklas. Bei schneller und starker Abkühlung findet Wachstum in einem großen Ungleichgewicht statt (Pearce, 1994). Im Gegensatz dazu ist nach Hammer und Rutherford (2002) ein chemisches Gleichgewicht durch schnelles Kristallwachstum schneller wieder erreicht. Nach Studien von McDade *et al.* (2003) nimmt der Verteilungskoeffizient von Li in Olivin und Klinopyroxen von Peridotiten mit abnehmenden Druck (Dekompression) während der Aufschmelzung des Mantels unter Mittelozeanischen Rücken zu und der Verteilungskoeffizient von Li (und Na) wird von 3 Faktoren bestimmt: (1) Temperatur, (2) Druck und (3) Kristall- und Schmelzzusammensetzung. In Abhängigkeit davon, welcher dieser Faktoren dominiert, verändert sich der Verteilungskoeffizient. Bei 1.5 GPa z.B. ist die Veränderung der Temperatur der ausschlaggebende Faktor für die Verteilung von



**Abb. 5.2.** Experimentell bestimmte Verteilungskoeffizienten dargestellt gegen den Kationenradius verschiedener Elemente. Links: von Plagioklas für Elemente, die in die M Position eingebaut werden (bei 1atm und 1251 °C). Rechts: Klinopyroxen für Elemente, die in die M2 Position eingebaut werden (bei 30 kbar, 1665°C). Aus Blundy und Wood (1994). Beim rechten Diagramm wurde mit einem Sternchen der Verteilungskoeffizient von Li eingefügt, der sich aus dem Diagramm ablesen lässt.

Li in Klinopyroxen. Grant und Wood (2006) haben durch Experimente zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von Spurenelementen in Mantelolivinen beobachtet, dass die Anreicherung des Startmaterials in Na einen großen Effekt auf die spätere Verteilung der Elemente im Olivin hat. Weiterhin wurde eine Abhängigkeit des Li-Verteilungskoeffizienten von der Sauerstoffugazität in Mantelolivinen (Grant und Wood, 2007) und in Amphibolen von alkalischen Gesteinen (Marks *et al.*, 2007) festgestellt. Alle genannten Faktoren spielen auch bei der experimentellen Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von Li in Plagioklas eine Rolle. Die Experimente von Bindeman *et al.* (1998), sowie Bindeman und Davis (2000) wurden z.B. in einem trockenem System durchgeführt und die verschiedenen An-Gehalte der Plagioklasse durch verschiedene Abkühlungsstufen erreicht. Wäre der Verteilungskoeffizient von Li stark temperaturabhängig, vom Wassergehalt der Schmelze beeinflusst oder abhängig von der Sauerstoffugazität, könnten die Analysen dies nicht aufzeigen. Außerdem sind die im Zuge der schnellen Abkühlung erzeugten Plagioklase mit schnellen Wachstumsraten verbunden, was eventuell auch einen Effekt haben könnte. Generell lag der Fokus der genannten Arbeiten nicht nur auf der Verteilung von Li in Plagioklas, sondern deckt eine große Bandbreite von Spurenelementen ab. Unter anderem wurden in den Experimenten von Bindeman *et al.* (1998), sowie Bindeman und Davis (2000) auch die Verteilungskoeffizienten von Be und B bestimmt. Dabei geht aus dem Experiment eine Abhängigkeit zwischen Be und An-Gehalt hervor. Der in Evensen und London (2002); Kosals *et al.* (1973) und Cabato (2006) beobachtete maximale Verteilungskoeffizient von 1.8 bei  $An_{30}$  wird nicht beschrieben. Der B-Gehalt korreliert ebenfalls nach diesen Studien von Bindeman *et al.* (1998) und Bindeman und Davis (2000) mit dem An-Gehalt. Bei Betrachtung der in dieser Arbeit angefertigten hochaufgelösten An-Li-Profile ist eine Abhängigkeit des Einbaus von Li in Plagioklas mit dem An-Gehalt wahrscheinlich. Allerdings scheint der Verteilungskoeffizient sehr empfindlich gegenüber Veränderungen im

System zu sein. Wie auch in Grant und Wood (2007) erwähnt, ist die Diffusion von Li vermutlich stark von der Aktivität der anderen Elemente im Medium abhängig. Wahrscheinlich beeinflussen und verändern den Verteilungskoeffizienten von Li mehrere Faktoren, wie die Schmelzzusammensetzung, Sauerstoff fugazität der Schmelze, Temperatur, die Zusammensetzung des Kristalls und der Wassergehalt der Schmelze und es ist vom dominierenden Prozess in der Magmakammer abhängig, wie stark und auf welche Weise der Verteilungskoeffizient verändert wird.



### 5.2. Verteilung von Li, Be und B in den Mineralen

#### 5.2.1. Bedingungen in der Magmakammer

Um den Bezug zwischen Kristallwachstum und der Verteilung von Li, Be und B in die Minerale besser verstehen zu können, ist es wichtig, die Bedingungen, unter denen die Minerale im Vulkan Nisyros gebildet wurden, einzugrenzen. Wichtige Fragestellungen betreffen die Variation in der Chemie, kinetischen Bedingungen, Zustand der Magmakammer (offenes oder geschlossenes System) und Prozesse, die zur Bildung der verschiedenen Plagioklastypen geführt haben.

Ein subduktionsbezogenes Magma entsteht meist in einer Tiefe von 80 – 120 km. Während der Magmagenese wird der Aufstieg des Magmas meist mit dem Aufenthalt in Magmareservoir unterbrochen. Währenddessen kommt es zur Wechselwirkung mit der Lithosphäre, die zur Kontamination des Magmas, Magmamischung und Recycling von Kristallen z.B. aus anderen Magmen führen kann. Daraus resultieren verschiedene Texturen in vulkanischen Gesteinen. Nicht jeder Phänokristall ist in einer einzigen Schmelze kristallisiert. Relativ große Phänokristalle können ein Hinweis auf Recycling während der Magmaentwicklung sein. Sie können von verschiedenen Bereichen des Systems während des Aufstiegs stammen und einer Reihe von unterschiedlichen Bedingungen ausgesetzt gewesen sein (Abb. 5.3). Verschiedene Minerale eines Gesteins können daher verschiedene Kristallisationsgeschichten aufzeigen (Ginibre *et al.*, 2007).

Nach Annen *et al.* (2006) spiegeln chemisch diverse Magmen, viele verschieden tiefe heiße Schmelzzonen in der Unterkruste wider, während die texturale Diversität der Minerale in den obersten relativ seicht gelegenen Magmakamern erzeugt wird. Die Variation an Zonierungen der Minerale in den Gesteinen von Nisyros ist groß, während die chemische Variation in den Mineralen einer Einheit nicht stark ausgeprägt zu sein scheint. Dies lässt darauf schließen, dass die Quelle bzw. Schmelzzone in der Tiefe, welche die Magmen erzeugt hat, sich nicht verändert hat. Dies wird auch von Berlo *et al.* (2007) beschrieben, nach dem chemische Trends in verschiedenen Plagioklaskernen durch verschiedene Magmaschübe von einem tieferen Reservoir zu erklären sind, in diesem Fall einem relativ homogenem Reservoir. In kleinen Magmareservoir wird durch das Nachströmen von neuem Magma in die Kammer meist schon eine Eruption ausgelöst, während größere Systeme diese Nachfuhr eher puffern können und es zu einer Magmamischung kommt (Davidson *et al.*, 2007). Dabei kommen offene Magmasysteme, die mit häufiger Magmamischung verbunden sind, häufiger als geschlossene Systeme vor.

Nach Rehren (1988) lag eine diskontinuierlich zonierte Magmakammer vor, die in der oberen Zone überproportional mit mobilen Fluiden wie Chlor und Wasser angereichert war. Diese mobilen Fluide könnten einen erheblichen Einfluss auf die Li-Verteilung in Plagioklas gehabt haben. Der Effekt der Anreicherung von Volatilen im Dach der Magmenkammer und die Auswirkung auf die Li-Zonierung in Plagioklas wird in Berlo *et al.* (2004) besprochen. Dabei ist ein Anstieg in der Li-Konzentration des Plagioklas zum Rand zu beobachten. Ähnliche Zonierungsmuster treten in den pyroklastischen Einheiten von Nisyros (LP und UP) auf.

### 5.2.2. Abfolge der Minerale

Die Textur eines vulkanischen Gesteins spiegelt seine Kristallisationsgeschichte wider, während die Zusammensetzung seiner Komponenten (Minerale und Glas) Aufschluss über die Kristallisationsbedingungen während der Evolution des Magmas gibt. Verschiedene Mineraltypen entstehen meist aufgrund von Veränderungen im System, wie der Magmazusammensetzung sowie Temperatur- oder Druckveränderungen (thermodynamische Parameter).

Die dominierende Phase in allen vulkanischen Gesteinen der Insel Nisyros ist der Plagioklas, der sich durch hohe Anteile an Phänokristallen und als Hauptmikrolith in der Grundmasse (in den Prä-Caldera-Einheiten) auszeichnet. Olivin und Klinopyroxen bilden in den LAL sehr große Minerale und scheinen vor Plagioklas auskristallisiert zu sein. Bei allen anderen Gesteinen sind Plagioklase die größten Phänokristalle und sind wahrscheinlich sehr früh auskristallisiert. Orthopyroxen tritt als sehr frühe Phase, umwachsen von Klinopyroxen in den LAL, und sonst eher späte Phase in den saureren Gesteinen auf (MRL, Nikia, PCD). Amphibol, der meist Reaktionssäume zeigt, kommt nur vereinzelt und in der Magmagenese relativ spät (ab MRL) vor. Er ist ein Hinweis auf einen erhöhten Wassergehalt in der Schmelze. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Rehren (1988) überein, der auf erhöhte Wasserpartialdrücke in diesen Einheiten hinweist.

### 5.2.3. Zonierungen in Plagioklas allgemein

Es ist notwendig, erst die kinetischen Effekte der Kristallisation zu erkennen, bevor man die chemische und thermale Entwicklung eines Magmas anhand der Zonierungsprofile interpretiert.

Nach Pearce (1994) wird das Kristallwachstum durch das Zusammenspiel von Wachstum und Diffusion bestimmt. Dabei kann jede Zone eines Kristalls unter unterschiedlichen Bedingungen bei unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten entstanden sein. In der Theorie wird der Einbau von Elementen in den Plagioklas bei langsamen Wachstum hauptsächlich von der Diffusion kontrolliert und gesteuert, während bei extrem schnellen Wachstumsbedingungen auch verstärkt inkompatible Komponenten eingebaut werden (was auch zu einer breiteren Variation führt) (Pearce, 1994). Es ist wichtig, zwischen permanente (z.B. durch Magmamischung) und temporären (z.B. durch Konvektion) Änderungen im Kristallwachstum zu unterscheiden. Ginibre *et al.* (2002a,b) unterscheiden zwischen kleinräumigen, niedrigen Konzentrationsschwankungen des An-Gehaltes, die mit Diffusions-kontrollierten Prozessen in Verbindung gebracht werden (temporäre Änderungen) und An-Schwankungen im größeren Bereich über 10 Mol%, die von der Zusammensetzung der Schmelze kontrolliert werden (permanente Änderungen). Die thermische Diffusion läuft wesentlich schneller ab, als die chemische Diffusion (Pearce, 1994). Wichtig ist die Betrachtung der *boundary layer* (Grenzschicht zwischen Mineral und Schmelze), die sich im Laufe des Wachstums lokal gegenüber der Restschmelze verändert und sich theoretisch bei Einstellung eines Gleichgewichts, verbunden mit Stillstand des Wachstums, wieder der Zusammensetzung der Gesamtschmelze anpasst. In wasserhaltigen Magmen kann das Kristallwachstum sowohl durch abfallende Temperatur in Folge der Magmaabkühlung als auch durch Dekompression im Zuge des Magmaaufstiegs verursacht werden (Blundy und Cashman, 2005). Es ist schwierig, in einem Gestein zu

entscheiden, welcher der beiden Prozesse die dominierende Rolle hatte.

Wichtiger Faktor beim Aufstieg eines Magmas ist die bei der Kristallisation freigesetzte Wärmemenge. Nach Blundy *et al.* (2006) kann die Kristallisation eines aufsteigenden Magmas zu Temperaturerhöhungen von 100 °C führen. Diese Temperaturerhöhung verursacht in den Kristallen der Magmen ähnliche Texturen, die sonst mit Magmamischung interpretiert werden, aber eben auch durch Aufheizung erklärt werden können. In den Magmen hat wahrscheinlich der Prozess der Aufheizung bzw. Abkühlung die Bandbreite an Zonierungen verursacht, da Hinweise auf eine chemische Magmamischung (z.B. anhand von Sr oder Fe) relativ gering sind.

Hinweise auf chemische Magmamischung können Fe- und Sr-Gehalte geben. Die Veränderung des Wassergehaltes (z.B. durch Magmamischung oder Konvektion) wirkt sich auf Sr- und Fe-Gehalte, im Gegensatz zum An-Gehalt im Plagioklas wenig aus. Allerdings werden im Falle einer Veränderung der Gesamtzusammensetzung des Magmas, z.B. durch Zufuhr von neuem Magma, auch diese Elemente beeinflusst. Die Fe-Gehalte können also als Anzeiger für Magmamischung dienen (Ruprecht und Wörner, 2007). Durch den Eisengehalt im Plagioklas kann man zwischen (1) *thermal mixing* - im weiteren Sinne der Konvektion in der Magmakammer und (2) *compositional mixing* - der Mischung zweier chemisch unterschiedlicher Magmen (durch neuen Magmaschub) unterscheiden (Ruprecht und Wörner, 2007). Sind Eisen- und An-Gehalt korreliert und zeigen beide ein Zonierungsmuster, handelt es sich um Mischung zweier Magmen (offenes System). Zeigt der Plagioklas nur eine Zonierung im An-Gehalt und ist in den Fe-Gehalten flach, ist die Veränderung des An-Gehaltes auf Prozesse innerhalb der Magmakammer zurückzuführen (geschlossenes System) wie z.B. Konvektion oder Änderung der Temperatur. Höhere Fe-Gehalte im Kristall werden mit der Zufuhr von mafischem Magma in Verbindung gebracht. Ein neuer Magmaschub muss nicht der dominierende Eruptionsfaktor eines Vulkans sein, denn Schübe von neuem Magma treten auch sehr häufig auf, ohne dass es zu einer Eruption kommt. Ein Kristall kann viele Stadien durchwandern und eine relativ lange Kristallisationsgeschichte haben.

Die Verteilungskoeffizienten von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  (zwischen Plagioklas und Schmelze) sind nach Untersuchungen von Lundgaard und Tegner (2004) nicht abhängig von der Sauerstofffugazität und nicht primär abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Plagioklases in kalkalkalischen Magmen. Demnach spiegelt der Verteilungskoeffizient von  $\text{FeO}_{\text{tot}}$  nur die relative Verteilung von FeO zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Magma wieder und der Verteilungskoeffizient ist hauptsächlich abhängig von der Schmelzzusammensetzung, im Besonderen dem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt. Auf diese Weise kann der Verteilungskoeffizient von  $\text{FeO}_{\text{tot}}$  im Plagioklas über  $\text{FeO}_{\text{tot}}$  in der Schmelze eine Aussage über die Sauerstofffugazität des Magmas geben. Nach Seymour St. und Lalonde (1991) spiegeln die Fe-Ti-Oxide der Einheiten ein relativ geschlossenes System wider und stabil bleibende Sauerstofffugazitäten wider.

Die Plagioklase der Insel Nisyros wurden in Kapitel 4.1 in verschiedene Typen eingeteilt. Der Fe-Gehalt wird im Folgenden zur Unterscheidung von Plagioklasen in einer geschlossenen oder einer offenen Magmakammer benutzt (Ruprecht und Wörner, 2007). Betrachtet man den Fe-Gehalt aller Plagioklase, ist die Variation in den Fe-Konzentrationen eher selten bis minimal und das System war vermutlich meist geschlossen oder die neuen Magmaschübe waren chemisch sehr ähnlich.

Ein weiterer Anzeiger für Magmamischung ist der Sr-Gehalt der Plagioklase. Die Auf-

nahme von Sr in den Plagioklas ist normalerweise an den An-Gehalt gebunden (negativ korreliert). Im Falle einer Unabhängigkeit ist eine Mischung chemisch verschiedener Magmen wahrscheinlich (Blundy und Shimizu, 1991). In manchen Fällen kann der Effekt von abnehmenden Sr-Gehalten in der Schmelze während der Differentiation einen größeren Faktor darstellen, als die Änderung des An-Gehaltes, die mit einem anderen Verteilungskoeffizienten für Sr verbunden ist (Ginibre und Wörner, 2007). Allerdings kann bei bestimmten Stadien der Differentiation der Schmelze eine Variation der Sr-Konzentration ebenfalls mit einer Veränderung des nachströmenden Magmas in Verbindung gebracht werden. Bei der Betrachtung der kontinuierlichen Abnahme der Sr-Gehalte in den Plagioklasen von Nisyros, ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass bei der Verteilung von Sr in den Plagioklas der maßgebliche Faktor der An-Gehalt war. Die Sr-Gehalte wurden nur vereinzelt bestimmt, aber es zeichnet sich der selbe Trend wie bei den Fe-Gehalten ab. Meist sind die Sr-Muster, wie zu erwarten, mit den An-Profilen negativ korreliert und es sind kaum Hinweise auf chemische Magmamischung zu erkennen. Größere Ungleichgewichte in der Sr-Verteilung treten vor allem bei den UDL, UP und PCD auf. Die Mischung zweier chemisch stark unterschiedlichen Magmen hat wahrscheinlich auch zur Bildung der Calderen (Kapitel 1.4) in der Syn-Caldera-Einheit geführt, zu der auch die Nikia gehört. Nach Folch und Martì (1998) werden explosive Eruptionen mit dem Einströmen eines mafischen, volatil-reichen Magmas in eine Kammer mit homogenem, volatil-reichem, saurem Magma erklärt. Durch die Abkühlung und Kristallisation des basaltischen Magmas entweichen ein Großteil der Volatile und verursachen einen Überdruck, der zur Explosion führt. Dabei ist die Mischung beider Magmen in einem relativ seichten Magmareservoir sehr gering, da die Eruption vor der Einstellung eines thermischen Gleichgewichts stattfinden wird. Dies würde die relative chemische Homogenität der Plagioklase der Nikia Laven in Fe- und Sr-Gehalten erklären, neben mafischen Gesteinseinschlüssen und teilweise Xenokristallen bis *antecysts* (ein *antecysts* ist eine Mischung zwischen Xeno- und Phänokristall), die komplett anderes zusammengesetzt sind.

Die schwachen chemischen Variationen in den Fe- und Sr-Gehalten weisen, wie bereits, erwähnt auf eher geschlossene Systeme während der Entwicklung der Magmen von Nisyros hin. Die dennoch zahlreichen verschiedenen An-Muster können zum einen durch Aufheizung durch Kristallisation (Blundy *et al.*, 2006) oder nach *self-mixing* (Couch *et al.*, 2001) trotzdem erklärt werden. Couch *et al.* (2001) erklären die komplexere Zonierung in Plagioklasen mit *self-mixing*, das heißt Konvektion des Magmas in der Kammer und nicht notwendigerweise einer Untermischung eines chemisch anders zusammen gesetzten Magmas. Dem Modell liegt eine Magmakammer zu Grunde, an deren Boden eine Lage aus heißem basischem Magma liegt. Zwischen dem heißen basischem Magma an der Basis und dem Magma der Kammer bildet sich zunächst eine thermische Grenzschicht, in der Kristalle resorbiert werden. Die Grenzschicht wird mit der Zeit instabil und es bilden sich *plumes* (Couch *et al.*, 2001). Diese heißeren *plumes* mischen sich in das kühlere Magma unter, verbunden mit dem Wachstum neuer Ränder und Mikrophänokristalle. Grundvoraussetzung dafür ist, dass die thermische Diffusion schneller ist als die chemische. Damit dauert die chemische Mischung länger und die Zusammensetzung der Schmelze ändert sich nicht sofort, aber die Temperatur-Bedingungen unter denen die Minerale auskristallisieren. In einem thermisch und chemisch geschlossenem System können so durch Zirkulation Plagioklase über hunderte von Jahren wachsen. Dies erklärt periodische Wachstumszonierung und Lösungshorizonte ohne Verän-

derung der Zusammensetzung der Schmelze (Singer *et al.*, 1995). Diesem Modell nach findet im Dach der Kammer Konvektion statt, der mittlere Teil der Kammer wird vom Absinken der Kristalle dominiert und am Boden findet die Akkumulation von Kristallen statt.

Im folgenden können nicht alle Faktoren des Kristallwachstums berücksichtigt werden und es werden für jeden Typ Vorschläge der Entstehung aufgeführt. Die gesamte Abdeckung aller Möglichkeiten kann allerdings nicht erfüllt werden. Weiterhin wird der Fokus auf die Li-Konzentration gelegt. Aufgrund der gegenüber Li geringen Konzentrationen von Be und B in den Plagioklasen und den daraus resultierenden oft unsystematisch zonierten Profilen, werden die beiden Elemente nur teilweise angesprochen. Im Allgemeinen sind die Li-Konzentrationen bei Schankungen im An-Gehalt zwischen 5-10% relativ gering, erst bei starken Unterschieden im An-Gehalt von ca. 25-30% zeichnet sich eine deutliche Antikorrelation zu den Li-Gehalten ab.

### 5.2.4. Plagioklastyp 1

Die normale Zonierung (Typ1), bei welcher der An-Gehalt zum Rand hin abnimmt, wird mit einem abkühlenden und auskristallisierenden Magma in Verbindung gebracht und kann die fraktionierte Kristallisation einer Schmelze widerspiegeln. Bei einem konstanten Wasserpartialdruck ist die Kristallisation durch Abkühlung bedingt, während die Dekompression unter wassergesättigten Bedingungen ebenfalls zur Auskristallisation eines mehr Na-reichen Randes führen kann (Ginibre und Wörner, 2007).

Die Li-Gehalte können bei diesem Plagioklastyp mit dem An-Gehalt negativ korreliert sein. In diesem Fall ist der Plagioklas wahrscheinlich in einem geschlossenem System gewachsen. Bei chemischer Magmamischung scheint der Li-Gehalt nicht in Verbindung mit dem An-Gehalt zu stehen, sondern der Einbau wird von der Zusammensetzung der Schmelze dominiert. Bei sehr hohen An-Gehalten ist der Einbau von Li generell sehr gering.

**Prä-Caldera-Einheiten** Normal zonierte Plagioklase treten vor allem in den Andesiten auf. In den LAL, die nur Typ1-Plagioklase zeigen und die primitivste Einheit bilden, ist der Abfall im An-Gehalt mit einem Anstieg der Fe-Gehalte verbunden (Abb. 4.3 bis Abb. 4.5). Wahrscheinlich ist ein heißeres, chemisch primitiveres Magma in die Magmakammer gemischt worden. Dies würde auch erklären, warum die Li-Gehalte in den Plagioklasrändern tendenziell niedriger sind. In Plagioklas NIS01-P102 (Abb. 4.4), der konstante Li-Werte hat, ist der Rand resorbiert, was auf lokale Veränderung während seines Wachstums hinweist und so auch mit flacheren Li-Profilen verbunden ist. Die Zwischenzone des normal zonierten Plagioklases NIS04-P12 (Abb. 4.7) der LDL ist stark korrodiert. Zusammen mit der starken Variation im Fe-Gehalt, der tendenziell höher ist als der Fe-Gehalt der anderen Plagioklase der Einheit, ist davon auszugehen, dass sich hier zwei chemisch leicht unterschiedliche Magmen gemischt haben. Der Kern stammt aus einem primitiveren Magma, wurde bei der Vermischung resorbiert, und anschließend ist ein neuer Rand gewachsen. Dadurch sind die Profile der leichten Elemente sehr diffus verteilt. Plagioklas NIS07-P11 (Abb. 4.10) der MAL hat zum Rand abnehmende An-Gehalte, die im Rand deutlich oszillierend zoniert sind. Die Fe-Gehalte sind stellenweise erhöht bei konstanten An-Gehalten. Zusammen mit den Schmelzeinschlüssen im

Kern sind chemische Veränderungen im frühem Stadium des Kristallwachstums wahrscheinlich. Der dominierende Prozess für das Wachstum dieser Art von Plagioklasen ist unklar. Die oszillierende Zonierung im Randbereich weist auf Bedingungen nahe dem Gleichgewicht hin; in diesem Bereich sind auch die Li-Gehalte relativ stabil. Der leicht höhere An-Kern ist mit niedrigeren Li-Gehalten verbunden. Wahrscheinlich spielte die Aufheizung des Magmas während des Aufstiegs eine Rolle. Der normal bis oszillierend zonierte Plagioklas NIS-18-Pl2 (Abb. 4.29) der UDL hat relativ niedrige Fe-Gehalte und zeigt eine negative Korrelation der Sr-, Be- und Li- Konzentrationen (unterschiedlich stark ausgeprägt) mit dem An-Gehalt. Im Plagioklaskern sind die Sr-Gehalte leicht erhöht (gegenüber der Zwischenzone) bei maximalem An-Gehalt. Dies könnte ein Hinweis auf leichte chemische Magmamischung im frühen Wachstumsstadium sein. Die Fe-Gehalte bleiben allerdings sehr konstant und nehmen eher zum Rand hin tendenziell zu. Vielleicht wurde der frühe Einbau von Sr auch von einem anderen Prozess dominiert als der Abhängigkeit des An-Gehaltes.

**Syn-Caldera-Einheiten** Nur wenige Plagioklase in den Nikia Laven sind normal zoniert und wenn, dann meist über mehrere An-Stufen. NIS27\_2-Pl4 (Abb. 4.40) hat einen Kern mit hohen An-Gehalten, der mit niedrigen Li-, Be-, B- und Sr-Gehalten und mit leicht höheren Fe-Gehalten verbunden ist. Der Kern scheint den Fe-Gehalten nach aus einem primitiveren Magma zu stammen und ohne Resorption im neuen Magma weiter gewachsen zu sein. Die Sr-Profile aber sind dem An-Profil gegenläufig und zeigen keine direkte Magmamischung an. Allerdings sind die Konzentrationen im Plagioklaskern wesentlich niedriger als im Rand. Der Plagioklas ist vermutlich in einem Randbereich der Magmakammer gewachsen.

**Post-Caldera-Einheiten** Die normal zonierten Plagioklase (Abb. 4.51) der PCD haben relativ hohe An-Gehalte ( $An_{70-90}$ ) für ihre Umgebung. Die Fe- und Sr-Gehalte sind höher als die der anderen PCD Plagioklase. Die Li-, Be- und B-Profilen sind flach bei niedrige Gehalten der drei Elemente. Teilweise sind die Li-, Be- und B-Gehalte im Rand leicht erhöht. Wahrscheinlich handelt es sich bei diesen Plagioklasen um Xenokristalle oder *antecrysts* (Morgan *et al.*, 2007), die in einem anderen, wesentlich primitiveren Magma gewachsen sind.

### 5.2.5. Plagioklastyp 2

Die oszillierend zonierten Plagioklase sind die häufigsten Plagioklastypen in den Laven von Nisyros. Bei oszillierender Zonierung (Typ 2), ist die Zusammensetzung des Minerals alterierend oder zyklisch über normalerweise sehr kleine Distanzen. Die Ursache dieser Zonierung ist nicht geklärt und wird von verschiedenen Autoren auf unterschiedliche Prozesse an der Mineraloberfläche zurückgeführt, z.B. zyklische Veränderung der Magmazusammensetzung, Veränderung im Wassergehalt, Veränderung der Temperatur oder auf andere Ursachen (Bottinga *et al.*, 1966; Sibley *et al.*, 1976; Haase *et al.*, 1980; Allegre, 1981; Pearce, 1994; Ginibre *et al.*, 2002a,b). In Blundy *et al.* (2006) wird oszillierende Zonierung mit Aufheizung in Verbindung gebracht und ein normal oszillierend zonierter Plagioklas wird durch die Temperaturerhöhung erst resorbiert und kristallisiert anschließend mit höheren An-Gehalten aus. Nach Ginibre *et al.* (2002a,b) gibt es verschiedene Typen der oszillierenden Zonierung. Dabei sind

die wenigsten “echte” normale Oszillationen, die auf kinetische Effekte (an der Mineraloberfläche) zurückzuführen sind. Diese schwanken nur kleinräumig über einen An-Bereich von 2-5%. Diese kleinen Veränderungen entstehen unter Bedingungen nahe dem Gleichgewicht (Landi *et al.*, 2004). Ist die Oszillation nicht periodisch, liegt bei 5-10% und es sind Resorptionsränder (ungerade Wachstumszonen) zu erkennen, wird die Zonierung nicht auf kinetische Effekte, sondern auf Konvektion in der Magmakammer zurückgeführt. Nach Hattori und Hiroaki (1996) bewegt sich ein Plagioklas, der eine ähnliche Dichte wie die Schmelze hat, mit der Schmelze (er sinkt nicht ab). In einer Konvektionszelle würde er bei dem Weg nach oben (in der Magmakammer) eine mehr Na-reiche Zusammensetzung erhalten und während des Absinkens resorbiert werden (Landi *et al.*, 2004).

Bei sehr feinen niedrigen Schwankungen im An-Gehalt (5%) sind die Li-Profile meist sehr flach. Ist die oszillierende Zonierung etwas weitständiger und die An-Gehalte schwanken um 10%, sinken die Li-Gehalte meist leicht zum Rand hin ab. Die Änderungen im An-Gehalt sind wahrscheinlich durch Konvektion oder Aufheizung in der Magmakammer zu erklären. Oszillierende Plagioklase, die durch oder während Magmamischung gewachsen sind, haben An-Muster, die mit den Li-Profilen negativ korreliert sind. In einigen Plagioklasen ist ein starker Abfall der Li-Konzentration zum Rand hin zu beobachten, der wahrscheinlich durch Dekompression oder schnelle Abkühlung zu erklären ist. Sind Schmelz- oder Glaseinschlüsse in den Plagioklasen nahe dem Li-Analysepunkt, schwanken die Li-Gehalte sehr stark und unsystematisch. Diese Beschreibung gilt nur für Plagioklase in einer von Mikrolithen dominierten Matrix (Prä-Caldera-Einheiten). Oszillierende Plagioklase, die von einer Glasmatrix umgeben sind (Syn- (NIS24, 27, 28) und Post-Caldera- (NIS34,35,36,37) Einheiten), zeigen andere Li-Zonierungsmuster. Bei fein oszillierend zonierten Plagioklasen in einer glasdominierten Matrix sind die Li-Muster im Kern meist flach. Ausreißer in den Profilen sind wahrscheinlich auf Risse oder Glaseinschlüsse zurück zu führen sind. Zum Rand hin fallen die Li-Konzentrationen ab. Die Be-Werte steigen in den oszillierend zonierten Plagioklasen der Glasmatrix im Gegensatz zum Li vom Kern zum Rand an und stehen nicht in Zusammenhang mit dem An-Profil (sind positiv korreliert). Da oszillierende Zonierung meist im Bereich (Abstand) von 2-20  $\mu\text{m}$  liegt, ist die Auflösung derselben in der Li-Messung nicht möglich, da ein Messpunkt etwa 40  $\mu\text{m}$  entspricht. Es werden also Mischanalysen der einzelnen feinen Zonen wiedergegeben.

**Prä-Caldera-Einheiten** Die oszillierenden Typ 2b-Plagioklase der Einheit MAL (NIS07-P14) haben konstante Fe-Gehalte und nehmen zum Rand hin langsam im Li-Gehalt ab (Abb. 4.11). Die Zonierung ist durch Konvektion in der Magmakammer bestimmt. Ein oszillierend bis normal zonierter Plagioklas (NIS11-P11) der Einheit MRL hat deutlich höhere Fe- und An-Gehalte gegenüber den anderen Plagioklasen (Abb. 4.14). Er zeigt flache Li-, Be- und B-Profile; die Absolutgehalte sind den Minimum-Gehalten der anderen Plagioklase ähnlich. Wahrscheinlich handelt es sich um einen Xenokristall oder *antecryst*. *Antecrysts* sind eine Mischung aus Phäno- und Xenokristall (Morgan *et al.*, 2007). Plagioklas NIS11-P12 der selben Probe (normal bis oszillierend zoniert) hat wesentlich niedrigere An- und Fe-Gehalte und hat neben einem Ausreißer ein relativ flaches Li-Profil (Abb. 4.15). Die Beryllium Konzentrationen sind gegenüber den anderen Prä-Caldera-Einheiten relativ hoch und nicht mit



dem An-Gehalt korreliert. Plagioklas NIS11-PI5 ähnelt Plagioklas NIS11-PI2, hat aber eine fleckige schmale Zone unterhalb des Kerns, die höhere An-Gehalte hat, verbunden mit niedrigeren Li-Konzentrationen. Be steigt von Kern zu Rand an, ist aber nicht systematisch mit dem An-Gehalt verbunden (Abb. 4.17). Die oszillierend zonierte Kerne beider Plagioklasse haben denselben An-Gehalt und weisen auf relativ stabile Kristallisationsbedingungen nahe dem Gleichgewicht oder Konvektion hin. Die Zonierung des Plagioklasrandes ist im BSE-Bild sehr fleckig, was auf eine Reaktion des Plagioklasses hinweist, die aufgrund der stabilen Fe-Gehalte nicht durch chemische Änderungen im System, sondern durch Veränderung des Wassergehaltes, der Temperatur oder des Drucks verursacht wurde. Ähnliches gilt für den über 5 % oszillierend zonierte (Typ 2a) Plagioklas NIS11-PI3, der von Glaseinschlüssen durchzogen und umgeben ist. Er zeigt flache Be-Konzentrationen und ein relativ flaches Li-Profil mit drei Ausreißern, die mit relativ hohen B-Konzentrationen verbunden sind (Abb. 4.16). Alle Plagioklasse der Probe NIS12 (UAL) sind oszillierend zonierte (Typ 2b), aber die An-, Li-, Be- und B-Gehalte der einzelnen Plagioklasse sind sehr unterschiedlich. Plagioklasse (NIS12-PI3 und NIS12-PI4) mit hohen An-Gehalten ( $An_{70-80}$ ) haben niedrigere Li-, Be- und B-Konzentrationen und mittlere Fe-Gehalte. Bei Plagioklas NIS12-PI4 steigt die Li-Konzentration bei konstanten Be- und B-Gehalten zum Rand hin tendenziell an, fällt aber auf einer Seite zu einer Klinopyroxen-Verwachsung abrupt auf unter  $1 \mu\text{g/g}$  ab (Abb. 4.20). Der Plagioklas hat zum An-Gehalt korrelierende Sr-Gehalte, die wahrscheinlich durch den dominierenden Faktor der Schmelze über den Verteilungskoeffizienten bedingt ist. Die ansteigenden Li-Gehalte zum Rand bzw. auch der abrupte Abfall auf der Klinopyroxenseite können mit Li-Diffusion zusammenhängen. Bei NIS12-PI3 schwanken die Li-Gehalte sehr stark (teilweise auch die Be- und B-Gehalte). Der Plagioklas ist im Kern und in der inneren Randzone stark von Schmelz- und Glaseinschlüssen durchsetzt, die wahrscheinlich in Verbindung mit der starken Variation stehen (Abb. 4.19). Plagioklas NIS12-PI5 mit höheren Fe-Gehalten hat niedrige An- ( $An_{50-60}$ ) und Li-Gehalte. Sein Rand hat eine Siebstruktur, in welcher die Li-Konzentration abnimmt (Abb. 4.21). Er hat somit leicht höhere Fe- und Sr-Gehalte und ähnliche Li-Gehalte bei niedrigeren An-Gehalten wie die zwei zuvor beschriebenen Plagioklasse und stammt wahrscheinlich von einem chemisch anderen Magma ab. Auf die Untermischung deutet die Siebstruktur des Randes hin, die vermutlich vor allem auf thermische Gründe zurückzuführen ist. Plagioklas NIS12-PI6 hat ähnliche An-Gehalte und leicht niedrigere Fe-Gehalte und höhere Sr-, Li- und B-Gehalte als die anderen Plagioklasse der NIS12. Be- und B-Konzentrationen nehmen zum Rand leicht zu, während die Li-Gehalte im Rand stark abfallen (Abb. 4.22). Dieser Abfall in Li ist durch Diffusion von Li in die Matrix zu erklären. Der Plagioklas scheint aus einem weiteren, gegenüber den vorher beschriebenen, chemisch anderem Magma zu stammen. Keiner der Plagioklasse von NIS12 zeigt eine interne chemische Vermischung an, aber es sind drei unterschiedliche Grundzusammensetzungen zu beobachten, das heißt die Kristalle müssen zu unterschiedlichen Zeiten bei unterschiedlicher Schmelzzusammensetzung entstanden sein. In Probe NIS14 (UAL) sind oszillierend zonierte (Typ 2b) Plagioklasse (NIS14-PI3, NIS14-PI5) mit ähnlichen An- und Fe-Gehalten enthalten. Die Li-, Be- und B-Gehalte in NIS14-PI5 variieren stark, was auf Schmelzeinschlüsse zurückzuführen ist (Abb. 4.25). NIS14-PI3 hat relativ flache Be- und B-Muster (Abb. 4.24). Die Be- und Li-Konzentrationen nehmen zum Rand hin leicht zu. Die Zonierungen wurden wahrscheinlich in einem chemisch relativ geschlossenen System erzeugt. Die letzte Probe NIS15 der UAL

enthält nur oszillierend zonierte (Typ 2a-b) Plagioklase mit ähnlichem An-Gehalt. Die Li-Gehalte nehmen tendenziell von Kern zu Rand ab, während die Be- und B-Konzentrationen relativ konstant bleiben (Abb. 4.26). Viele Plagioklase haben im Kern Schmelzeinschlüsse, die teilweise leichte Fluktuationen im Li-Gehalt verursachen, bei sehr schwacher Variation in den Fe-Gehalten. In einem Plagioklas nehmen die Fe-Gehalte im unkonzentrischen Rand zu, verbunden mit einer Abnahme im An-Gehalt. Die Li- und Be-Konzentrationen steigen in diesem Bereich leicht an. Die Li-Konzentrationen sind etwas niedriger als in den anderen Plagioklassen der NIS15 (Abb. 4.26). Die Plagioklase scheinen in einem relativ geschlossenen System auskristallisiert zu sein, in das ein mafisches Magma eingedrungen ist. In den UDL sind oszillierend zonierte Plagioklase (NIS19-P13) enthalten, die von Kern zum Rand stetig in ihren An- und Fe-Gehalten abnehmen (Abb. 4.34). Die Be-Konzentration ist mit dem An-Gehalt negativ korreliert, während die Li-Profile sehr flach sind. Bei ähnlichen An-Gehalten haben andere oszillierende, im Kern schlierige Plagioklase (NIS19-P14) eher unsystematische An- und Fe-Gehalte, die nicht mit der Be-Konzentration in Beziehung stehen, und Li-Werten, die im Rand tendenziell gegenüber dem Kern abfallen (Abb. 4.35). Dasselbe ist bei fein oszillierend zonierten Plagioklassen (NIS19-P12), die leicht höhere konstante Fe- und höhere An-Gehalte haben, zu beobachten (Abb. 4.33). Die Fe-Gehalte der drei beschriebenen Plagioklase nehmen leicht von NIS19-P14 über NIS19-P13 zu NIS19-P12 zu (die An-Gehalte nehmen in der selben Reihenfolge ab) und weisen auf den Einfluss einer chemischen Komponente hin, die aber vermutlich auf unterschiedliche Weise bzw. zu unterschiedlichen Zeiten aufgenommen wurde. Damit sind die Kristalle wahrscheinlich zu unterschiedlichen Zeitpunkten gewachsen (erst P12, dann P13, dann P14).

**Syn-Caldera-Einheiten** Die LP enthalten nur oszillierende Plagioklase (Abb. 4.36 bis Abb. 4.39). Die Li-, Be- und B-Profile sind relativ flach bis leicht mit dem An-Gehalt anti-korreliert. Die Fe- und Sr-Konzentrationen sind sehr konstant (nicht abgebildet). In manchen Plagioklassen steigt die Li-Konzentration zum Rand abrupt an, was mit einer Diffusion des Li in den Plagioklas zu erklären ist. Mögliche Ursachen sind eine Veränderung der Temperatur oder der Schmelzzusammensetzung. Die Plagioklase der Nikia Laven sind unterschiedlich stark oszillierend zoniert. Die Be-Gehalte nehmen von Kern zu Rand zu, während Li relativ flach ist und im äußeren Rand abfällt. Die Fe-Konzentrationen schwanken kaum (Abb. 4.41 bis Abb. 4.43). Die Element-Variationen werden von Prozessen der Konvektion in der Magmakammer bestimmt. Bei den UP sind die An- und Be-Profile leicht gegenläufig (Abb. 4.47 bis Abb. 4.49). Die Li-Profile sind flach und steigen teilweise im äußersten Rand an, verbunden mit der Li-Diffusion in den Plagioklas, was durch Li-Isotopenverhältnisse (hier nicht abgebildet) unterstützt wird.

**Post-Caldera-Einheit** Die teils fleckig oszillierenden Plagioklase der PCD zeigen ähnliche Li-, Be- und B-Profile wie die der Nikia Laven. Die Fe- und Sr-Gehalte sind relativ konstant. Die Li-, Be- und B-Profile stehen in keiner Verbindung zum An-Gehalt (Abb. 4.52 und Abb. 4.53). Die Li-Gehalte sind im Kern tendenziell erhöht und fallen zum Rand hin leicht ab. Die Zonierung wurden vermutlich durch Konvektion in der Kammer erzeugt.

### 5.2.6. Plagioklastyp 3

Bei Schwankungen des An-Gehaltes über 30% (Typ 3) in Kombination mit Resorptionsrändern ist die Zonierung auf Änderungen von Druck und/oder Temperatur in der Magmakammer oder auf Magmamischung zurückzuführen (Ginibre *et al.*, 2002a,b). Zusätzlich kann die Zonierung sehr fleckig und mit Lösung, Resorption oder skelettartigem Wachstum verbunden sein. Meist ist die Zonierung dann auch nicht mehr ganz konzentrisch. Humphreys *et al.* (2006) haben ein vereinfachtes System von Mineralzonierung und deren Ursache entwickelt. Sie führen im Kern fleckig (*patchy*) zonierte Plagioklase, die sich stark im An-Gehalt unterscheiden, aber keine Änderung im Fe- oder Mg-Gehalt zum restlichen Kristall haben, auf Kumulate zurück. Der fleckige Kern wurde den Autoren nach unter hohem  $pH_2O$  im Kumulat gebildet. Während des Aufstiegs wird der Kristall aufgrund von wasseruntersättigten Bedingungen und Dekompression resorbiert und schließlich von einem neuen Rand umwachsen. Eine starke Zonierung im An-Gehalt muss nicht zwangsweise durch Magmamischung entstanden sein, sondern kann auch durch Konvektion in der Kammer erklärt werden. Ein Faktor für die Konvektion und die verschiedenen Aufenthaltsorte der Plagioklase in einer Magmakammer ist die Viskosität des Magmas. Einige Autoren erklären auf diese Weise die unterschiedlichen Zonierungsmuster. Plagioklase, die eine leicht höhere Dichte als die Schmelze haben, werden im Magma gehalten, während solche mit wesentlich höherer Dichte absinken und auf dem Kammerboden akkumulieren (Blundy und Shimizu, 1991).

Im An-Gehalt stark zonierte Plagioklase haben in der Regel zum An-Gehalt negativ korrelierte Li-, Be- und oft auch B-Muster. Dies stimmt für Plagioklase der Prä-Caldera-Einheit. In den Nikia-Laven (Syn-Caldera-Einheiten), bei der die Phänokristalle von einer Glasma-trix umgeben sind, kann genau das Gegenteil der Fall sein und die Li-Konzentrationen sind scheinbar mit dem An-Gehalt korreliert.

**Prä-Caldera-Einheiten** Der in den LDL auftretende stark zonierte Plagioklas NIS04-PI3 zeigt sehr konstante Fe-Gehalte, die nur zum Rand hin leicht zunehmen (Abb. 4.8). Es ist anzunehmen, dass die Kern-Rand Zonierung nicht durch Mischung chemisch unterschiedlicher Magmen entstanden ist, sondern wahrscheinlich durch Konvektion in der Magmakammer. Die Li- und B-Gehalte sind negativ korreliert. Plagioklas NIS07-PI5 (MAL) hat zum Rand hin stufenweise abfallende An-Gehalte (Abb. 4.12). Es ist eine klare negative Korrelation von An-Gehalt und Be-Konzentration, sowie tendenziell der Li-Konzentration zu erkennen. Die Verbindung zum An-Gehalt ist bei Be stärker ausgeprägt, das in den schmalen Zwischenzonen bei niedrigen An-Gehalten deutlich ansteigt. Bei Li ist nur ein deutlich niedriger Kern verbunden mit einem hohen An-Gehalt zu erkennen. Die Fe-Gehalte nehmen im äußersten Rand zu. Die Zonierung ist erst durch Konvektion in der Magmakammer entstanden und die Zusammensetzung des äußersten Randes wurde durch Eintrag eines chemisch primitiveren Magmas bestimmt. Wahrscheinlich hatten hier sowohl Veränderung der Schmelzzusammensetzung, als auch Druck und Temperatur Einfluss auf den Einbau von Li. Plagioklas NIS11-PI7 ist sehr fleckig und unkonzentrisch im An-Gehalt zonierte. Die Fe-Gehalte schwanken unsystematisch und sind etwas höher als in den anderen Plagioklasen der MRL. Hohe An-Gehalte sind klar mit niedrigen Li-Konzentrationen verbunden (Abb. 4.18). Die Be-Konzentrationen sind im höchsten An-Bereich am niedrigsten und nehmen dann zum Rand hin zu. In einer

äußeren Zone mit hohem An- und niedrigem Li-Gehalt sind sie aber nicht ebenfalls erniedrigt, sondern zeigen im Gegenteil relativ hohe Konzentrationen, die den Randkonzentrationen der anderen Phänokristalle gleichen. Dieser Plagioklas weist auf die Mischung zweier chemisch unterschiedlichen Magmen hin (Fe- und Be-Gehalte). In den UDL sind etliche fleckige, verschieden zonierte Plagioklase enthalten. Der Sr-Gehalt ist bei den Plagioklasen unterschiedlich mit dem An-Gehalt verbunden und weist teilweise auf Magmamischung hin. Auch die Fe-Gehalte schwanken hier unterschiedlich stark. Kerne mit hohem An-Gehalt sind meist mit niedrigen Li- und teilweise auch Be-Gehalten verbunden (Abb. 4.30). In NIS18-P17 sind die Fe-Gehalte konstant, die Sr-Gehalte hingegen stehen in keiner Beziehung zum An-Gehalt (Abb. 4.32). Bei NIS18-P15 sind Sr-Gehalt und An-Gehalt negativ korreliert, aber die Fe-Gehalte variieren über einen höheren Bereich (Abb. 4.31). Hier wurden zwei chemisch unterschiedliche Magmen gemischt.

**Syn-Caldera-Einheit** Bei den Plagioklasen der Nikia Laven, haben einige Plagioklase (NIS27-P12) regelmäßig bis unregelmäßig zonierte Kerne mit hohem An-Gehalt (Abb. 4.44 bis Abb. 4.46). Die Be-Gehalte sind dem An-Gehalt gegenläufig, die Li-Konzentrationen hingegen sind in Bereichen von hohem An-Gehalt deutlich erhöht (korreliert). Die konstanten Fe-Gehalte weisen auf ein chemisch geschlossenes System hin, was darauf hinweist, dass die Zonierung im An-Gehalt durch Konvektion in der Kammer verursacht wurde und der Verteilungskoeffizient des Li in Plagioklas von diesen Prozessen beeinflusst wurde (z.B. leichte Temperaturveränderung oder Veränderung im Wassergehalt). Bei anderen Plagioklasen der Nikia Laven (NIS24-P12), die auch relativ konstante Fe-Gehalte im ähnlichen bis leicht erhöhten Bereich haben (wie NIS27-P12), sind die Li-, Be- und B-Gehalte alle dem An-Gehalt im Profil gegenläufig (Abb. 4.44). Diese Plagioklase sind in einer anderen Umgebung als die vorher beschriebenen entstanden. Auffällig ist auch der Abfall der Li-Konzentration im äußeren Rand, der bei anderen Plagioklasen dieser Einheit zu beobachten ist. Eine Besonderheit unter den UP ist Plagioklas NIS30-P114, dessen An-Profil ähnlich den Sr- und B-Profilen verlaufen und dessen Li-Konzentrationen davon völlig unabhängig glockenförmig vom Kern zum Rand hin ansteigen (Abb. 4.50). Die Fe-Gehalte sind konstant. Aber aufgrund der Sr- und B-Gehalte scheint der Plagioklas von einer chemischen Magmamischung geprägt zu sein. Die Bedingungen in seiner Umgebung (Veränderung der Schmelzzusammensetzung oder Temperaturerhöhung) haben dazu geführt, dass Li vermehrt in den Plagioklas strebt bzw. diffundiert, was sich auch aus den Li-Isotopenverhältnissen schließen lässt.

**Post-Caldera-Einheit** Der Plagioklas NIS36-P11 der PCD (Typ3a) hat hohe An- und Sr-Gehalte im Kern, verbunden mit niedrigen Li- und Be-Gehalten (Abb. 4.54). Der unterschiedliche An-Gehalt wurde wahrscheinlich durch chemische Magmamischung verursacht.

### 5.2.7. Plagioklastyp 4

Inverse Zonierung, wie bei Typ 4, ist das Gegenteil von normaler Zonierung und weist häufig auf eine Zunahme im Wassergehalt, Zunahme in der Temperatur oder auf den Nachschub von primitiverem Magma in die Kammer hin. Nach Blundy *et al.* (2006) wird die inverse Zonierung der Ränder wesentlich häufiger durch Temperaturerhöhung als durch Magmamischung

erzeugt. Auch sehr starke Abkühlung eines Magmas kann zu inversen Zonierungsmustern führen, die im Rand einen höheren Ca-Gehalt haben (Ginibre und Wörner, 2007). Im speziellen Fall von Zonierungstyp 4b, verbunden mit einer Siebstruktur im mittleren Bereich des Plagioklases, spielen andere Faktoren eine wichtige Rolle. Die Siebstruktur kann zum einen durch Mischung zweier verschiedener Magmen erklärt werden oder durch starke Dekompression z.B. während des Aufstiegs. Nach Nelson und Montana (1992) ist eine Magmamischung nicht zwangsläufig notwendig. Stewart und Pearce (2004) unterteilen das Wachstum in drei Stadien: (1) Ein normal zonierter Plagioklas (jetzt der alte Kern) wird durch eine heißere Schmelze oder Aufstieg (2) resorbiert und es bildet sich eine Schwamm- / Siebstruktur, die einen hohen Anteil an Schmelze gegenüber wenig Plagioklas hat. Schließlich (3) auf dem Höhepunkt des Ungleichgewichts einen Rand mit höherem An-Gehalt auskristallisiert. Der resorbierte Teil des Plagioklases wird mit dem Einstellen eines neuen Gleichgewichts von einem An-reichen Rand umwachsen (Nelson und Montana, 1992). Im Falle von Entgasung und Abkühlung des Magmas kann auch ein An-arme Rand entstehen (Nelson und Montana, 1992). Sieb- und Skelett-Strukturen im Plagioklas werden häufig mit Abkühlung und schnellem Aufstieg verbunden.

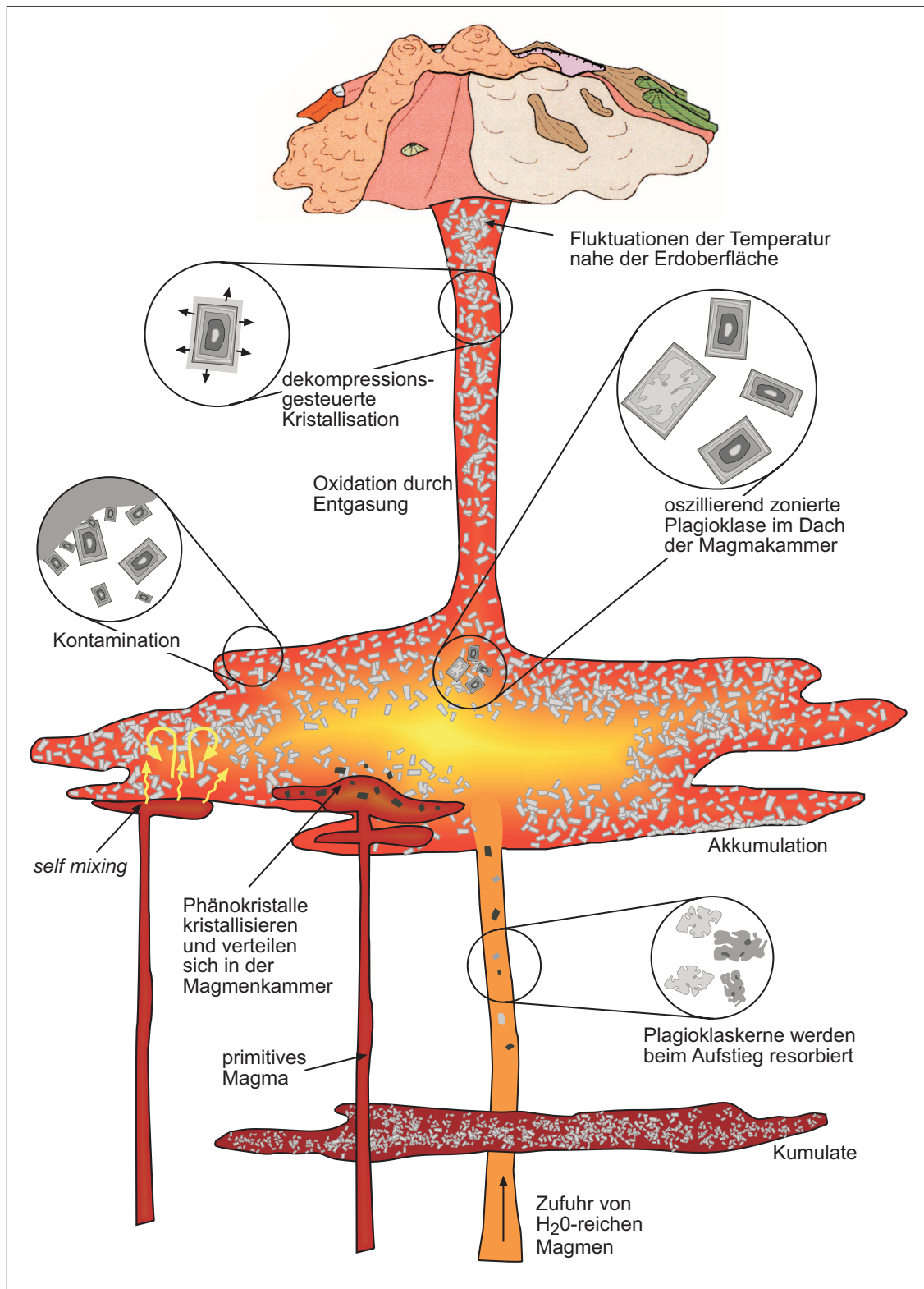
Die reversen Plagioklastypen zeigen im An-Gehalt meist eine Antikorrelation zu Li, wenn (wie bei Typ 4b) die Veränderung im An-Gehalt mit starker Dekompression oder Magmamischung verbunden werden kann. Bei kleinräumigen, inversen Zonierungen hingegen ist meist kein Zusammenhang erkennbar und auch bei chemisch geschlossenen Systemen zeichnen sich keine Trends ab.

**Prä-Caldera-Einheiten** Die im Rand bzw. der Zwischenzone invers zonierten Plagioklase der LDL (NIS04-P11 und NIS04-P16) zeigen beide eher unsystematische Li-, Be- und B-Muster. NIS04-P11 scheint unter chemisch konstanten Bedingungen (Fe-Gehalt) gewachsen zu sein und ist eher oszillierend zoniert (Abb. 4.6). Der Anstieg des An-Gehaltes im Rand ist durch Temperaturveränderungen verursacht. Der Einbau der leichten Elemente wird von der Konvektion des Kristalls im System bestimmt. Der äußerste Rand von NIS04-P16 hat vom Kern zur Mittelzone ansteigende An-Gehalte, die im Rand über 20 % abfallen. Der Plagioklasrand hat niedrigere An-Gehalte und höhere Fe-Gehalte als die Ränder der anderen Plagioklase der LDL, was auf eine Änderung der Chemie des Magmas hinweist. Die Li-Gehalte sinken in diesem Bereich leicht ab und unterstützen diese These (Abb. 4.9). Plagioklas NIS07-P16 hat einen resorbierten Kern und ist in einem schmalen Band zwischen Kern und Rand ebenfalls resorbiert. In dieser Zone fällt der An-Gehalt um 10 % ab (Abb. 4.13). Im resorbierten Band sind die Li-Gehalte erhöht. Die Be-Gehalte sind im Kern mit niedrigeren An-Gehalten leicht erhöht und zeigen eine schwache negative Korrelation. Die Li-Konzentrationen variieren kaum. Das Wachstum des Kristalls wurde wahrscheinlich von den Bedingungen während der Konvektion in der Kammer dominiert. Die in NIS14 (UAL) invers zonierten Plagioklase enthalten einen Kern mit niedrigen An-, B- und Fe-Gehalt und hohen Li-, Sr- und Be-Konzentrationen (NIS14-P12). Es gliedert sich eine breite Siebstruktur an, die Mischanalysen aus Schmelze und Plagioklas im mittleren Konzentrationsbereich zeigt (Abb. 4.23). Der Rand des Plagioklas hat hohe An-, B- und Fe-Gehalte und niedrige Li-, Sr- und Be-Konzentrationen. Die Ränder haben ähnliche bis leicht höhere Konzentrationen wie die Ränder der anderen Plagioklase der NIS14.

Hier wurde ein chemisch anders zusammengesetzter Plagioklas in das Magma gemischt, resorbiert und von einem schmalen Rand im neuen System umwachsen. Die sehr hohen Li- und Sr-Gehalte des Kerns lassen auf ein Magma schließen, das gegenüber den Plagioklasen dieser und anderer Proben sehr verschieden ist.

**Post-Caldera-Einheiten** Die invers zonierten Plagioklase der PCD haben niedrige An-, Fe- und B-Gehalte und hohe Li- und Be-Gehalten im Kern. Die Zwischenzone bildet eine Siebstruktur aus Schmelze und Plagioklas mit mittleren bzw. niedrigen Li- und Be-Konzentrationen und mittleren An- und Fe-Gehalt (Abb. 4.55). Der Rand ist ein schmaler Saum mit hohen An- und Fe-Gehalten und niedrigen Be- und Li-Gehalten. Dieser Rand kann aus einem anderen Magma stammen und wurde dann wahrscheinlich aufgrund der Mischung resorbiert. Da die Fe-Gehalte im Kern, denen der anderen Plagioklase ähnelt, ist auch Dekompression eine mögliche Ursache der Resorption.

Zusammengefasst lässt sich eine Abhängigkeit des Be-Verteilungskoeffizienten vom An-Gehalt feststellen, wie dieser auch schon mehrfach berichtet wurde ((Cabato, 2006) und Literaturangaben darin). Die Absolutgehalte von B sind in allen Plagioklasen sehr gering. Zusammen mit größeren Variationen von B innerhalb eines Profils, die wahrscheinlich auf Schmelz-/Glaseinschlüsse im Plagioklas zurückzuführen sind, lassen sich nur schwer Aussagen über den Verteilungskoeffizienten von B in Plagioklas treffen. Der Verteilungskoeffizient von Li in Plagioklas wird unter Kapitel 5.1 diskutiert. Besonders heben sich die Plagioklas-Profile ab, bei denen unabhängig vom An-Gehalt stark ansteigende Li-Konzentrationen im Rand zu erkennen sind (pyroklastische Einheiten: LP und UP), während die Be- und B-Profile flach sind. Diese Zonierungen können zum Beispiel durch Akkumulation von Volatilen und dadurch erhöhte Li-Konzentrationen (der Schmelze) im Dach der Magmenkammer erklärt werden (Berlo *et al.*, 2004). Im Gegensatz dazu stehen Li-Profile der Nikia Laven und PCD bei denen häufig ein Abfall der Li-Konzentration im Rand zu beobachten ist. Dieser hängt eventuell mit Entgasung zusammen, bei der Li der Schmelze entzogen wird (Herd *et al.*, 2005) oder Abkühlung des Magmas und damit verbundener Veränderung des Verteilungskoeffizienten.



**Abb. 5.3.** Schematischer Aufbau der möglichen Magmakammer unterhalb Nisyros. Dargestellt sind unterschiedliche Faktoren, die das Wachstum der Kristalle in der Magmakammer beeinflussen bzw. verändern. Verändert nach Annen *et al.* (2006); Vanderkluyssen *et al.* (2005).



### 5.2.8. Pyroxene

Die Zusammensetzung des Klinopyroxens steht in Abhängigkeit von der Chemie des Magmas und kann den Grad der fraktionierten Kristallisation und die chemische Differentiation widerspiegeln. Inverse Zonierung im Mg-Gehalt sind bei Pyroxenen nicht selten, können auf eine Oxidation der Schmelze hinweisen und durch einen erneuten Magmaschub (mit primitiverem Magma) oder Änderungen im Wassergehalt verursacht werden; meist auch verbunden mit einer Änderung der Sauerstofffugazität der Schmelze. Die Variation an Zonierungen (Klinopyroxen) ist bei den LAL besonders groß (Abb. 4.56, Abb. 4.57, Abb. 4.58). Die niedrigen Mg-Zahlen im Kern, verbunden mit niedrigen Ca-Gehalten im Kern gegenüber hohen Werten beider Elemente im Rand, weisen auf Magmamischung hin, was durch die Mischkristalle aus Klino- (Rand) und Orthopyroxen (Kern) bestätigt wird (Abb. 4.57). Der Orthopyroxen wurde wahrscheinlich bei hohen Temperaturen in einer basischen Schmelze gebildet, bei der Mischung beider Magmen angelöst und von dem nun stabilen Klinopyroxen umwachsen. In den UAL liegt eine vergleichbare Ortho-/Klinopyroxen Verwachsung vor (Abb. 4.70), mit höheren Li-Absolutgehalten und ähnlichen Be- und B-Werten. Die Li-Konzentration steigt in den Klinopyroxenen der Prä-Caldera unabhängig von den Hauptelementen tendenziell an, allerdings oft erst im äußersten Messpunkt. Teilweise entspricht der Li-Anstieg dem doppelten bis dreifachen Gehalt des Kerns. Dies hängt wahrscheinlich meist mit einer abkühlungsbedingten Diffusion von Li aus dem Plagioklas (Hauptbestandteil der Grundmasse) in den Klinopyroxen zusammen (Coogan *et al.*, 2005), wie sie auch eingehend unter dem Kapitel 4.3 und Kapitel 5.6 beschrieben wird. Eine Ausnahme sind die Klinopyroxene NIS01-Cpx6 (Abb. 4.58) und NIS11-Cpx1 (Abb. 4.65), bei denen die Li-Konzentrationen fast gegenläufig zu den Mg-Zahlen sind (bis auf Mischanalysen in der Lösungszone von NIS01\_2-Cpx6). Bei beiden folgen die Be- und B-Konzentrationen ähnlichen Trends. Dieses Phänomen lässt sich wahrscheinlich mit Magmamischung oder dem Wachstum in einem anderen Bereich der Magmakammer erklären. Die Klinopyroxene in den Syn-Caldera-Einheiten zeigen häufig die Tendenz zu absinkenden Li-Gehalten im Rand bei fast konstanten Mg-Zahlen (Nikia). Dabei sind die Be- und B-Profile teils gegenläufig, teils gleich korreliert bis unsystematisch. Die Minerale sind von einer Glasmatrix umgeben. Temperaturabfall oder andere Prozesse wie Entgasung, führen zu einer Verschiebung des Gleichgewichts, so dass Li aus dem Mineral in die Matrix diffundiert. Die niedrigeren Li-Gehalte im Rand der Klinopyroxene der UP stehen im Gegensatz zum Anstieg der Li-Gehalte im Rand der Plagioklase derselben Probe, das heißt beide waren scheinbar unterschiedlichen Bedingungen ausgesetzt oder zeigen bei selben Bedingungen unterschiedliches Verhalten.

Die Orthopyroxene steigen in ihren Li-Gehalten in den MRL leicht an (Abb. 4.63, Abb. 4.64). In den Orthopyroxenen der UDL (Abb. 4.73) ist die Zonierung eher unsystematisch. Die Be- und B-Gehalte sind in den MRL im Kern und Rand leicht erhöht. Bei dem einzelnen Orthopyroxen der UAL nehmen die Konzentrationen von Li, Be und B von einer Seite des Minerals zum anderen Ende des Minerals ab. Die Li-, Be- und B-Profile in LP (Abb. 4.74) sind alle sehr flach. In den Nikia Laven (Abb. 4.75, Abb. 4.76) steigen die Be- und B-Gehalte zum Rand hin leicht an, während Li keine klare Tendenz zeigt oder teilweise dem Mg#-Profil gegenläufig ist. In den UP (Abb. 4.81, Abb. 4.82) sind sowohl sehr flache Li-, Be- und B-Profile zu beobachten, als auch Profile, bei denen die Mg-Zahl, Be- und B-Gehalte

im Kern leicht erhöht sind, während die Li-Konzentrationen im Kern am niedrigsten sind und zum Rand hin zunehmen. In den PCD schwanken die Gehalte der leichten Elemente in den Orthopyroxenen unsystematisch.

Der Verteilungskoeffizient von Li, Be und B in Klinopyroxen ist von der Mineral- und Schmelzzusammensetzung abhängig (Brenan *et al.*, 1998a) und es wird angenommen, dass Li Na ersetzen kann. In den meisten Profilen ist eine leichte Korrelation von Na und Li (bzw. negative Korrelation von Ca und Li) zu erkennen. Nur in einem Klinopyroxen der Nikia und den UP besteht kein Zusammenhang zwischen Hauptelementen und Li-Gehalten. Die absinkenden Gehalte werden mit der Diffusion von Li in die Schmelze erklärt. Der starke Li-Anstieg in den äußeren Klinopyroxenrändern der Prä-Caldera-Dome hingegen ist wahrscheinlich auf Abkühlung und eine Li-Diffusion aus den Plagioklasmikrolithen in Klinopyroxen zurückzuführen. Be kann durch eine gekoppelte Substitution von  $\text{Ca}^{2+} + \text{Be}^{2+}$  für  $\text{Na}^{+} + \text{Al}^{3+}$  in den Klinopyroxen eingebaut werden (Brenan *et al.*, 1998a). B kann durch verschiedene Substitutionen Hauptelemente im Gitter ersetzen. Die Be- und B-Gehalte variieren eher unsystematisch und es können keine genauen Aussagen dazu getroffen werden.

Der Verteilungskoeffizient von Li in Orthopyroxen ist wesentlich höher als der von Be und B. Die Profile der leichten Elemente sind selten stark ausgeprägt. Der teilweise beobachtete Anstieg in der Li-Konzentration kann mit einer Anreicherung von Li in der Schmelze im Endstadium, z.B. durch Magmamischung oder Differentiation, erklärt werden. Unterschiede in den Absolutgehalten verschiedener Orthopyroxene in einer Schmelze wurden durch verschiedene Kristallisationsgeschichten verursacht. Generell konnten keine klaren Beziehungen zwischen den Hauptelementen und den Konzentrationen von Li, Be und B in den Pyroxenen gefunden werden. Meist scheinen jedoch flache Haupelementmuster mit flachen Mustern in Li, Be und B verbunden zu sein. In der Arbeit von Cabato (2006) wurde kein Zusammenhang zwischen der Haupelementzusammensetzung und den leichten Elementen in den Pyroxenen festgestellt. Eventuell waren die Zonierungsmuster auch in dieser Arbeit nicht stark genug ausgeprägt, um Zusammenhänge widerzuspiegeln.

### 5.2.9. Olivin

Im Zuge der Magmadifferentiation kristallisiert Olivin sukzessiv mit niedrigeren Forsterit- und Ni-Gehalten aus. Bei den meisten Olivinen liegt ein flaches Kernprofil in der Mg-Zahl vor, was erst zum äußersten Rand hin langsam abfällt. Die Li- und B-Gehalte nehmen zum Rand hin zu. In den basaltischen Andesiten wird fast kein Be eingebaut, während der Einbau in den Andesiten zunimmt. Die sehr großen Olivine in der LAL (Abb. 4.88) lassen wahrscheinlich auf relativ lange Kristallisationszeiten in einem basaltischem Magma schließen, das sich eventuell gegen Ende (Abfall der Mg#) mit einem andesitischen Magma mischte. Dies wird auch durch die verschiedenen Klinopyroxene bestätigt. Die Be- und B-Gehalte variieren unsystematisch oder sind teilweise mit dem Li negativ korreliert (Abb. 4.88). Die Olivine in den MAL (Abb. 4.89) sind gegenüber denen der LAL sehr klein und haben höhere Gehalte an Li, Be und B. Auch hier steigt bei leicht abfallenden Mg-Zahlen das Li im Rand an. Die Olivine der UAL (Abb. 4.90, Abb. 4.91, Abb. 4.92) haben ähnliche Größen, wie die der MAL. Auch hier ist das Absinken der Mg-Zahlen zum Rand hin mit einem Anstieg in der Li-Konzentration verbunden. Die absoluten Mg-Zahlen sind etwas niedriger und sinken gegenüber sehr ähnlichen Gehalten an Li, Be und B stärker ab. Die Probe NIS14 der UAL (Abb. 4.91) hat die höchsten Li-Gehalte aller Proben. Die Li-Gehalte steigen in einem ähnlichen Maße an, wie die Mg-Zahlen absinken.

Die Zunahme des Li zum Rand ist entweder durch fraktionierte Kristallisation (Anreicherung von Li in der Restschmelze), veränderte chemische Zusammensetzung eines neuen Magmas, das untergemischt wird oder durch eine starke Abhängigkeit des Li-Einbaus vom Mg-Gehalt erklärbar. Vor allem der relativ scharfe Anstieg von Li in den Rändern der Olivine weist auf den Eintrag von Li durch eine veränderte Schmelze hin. Der Olivin NIS14-O11 stellt evtl. eine Ausnahme mit eher kontinuierlich ansteigenden Li-Gehalten dar. Nach Brenan *et al.* (1998a) ist der Verteilungskoeffizient von Li, Be und B in Olivin abhängig von der Schmelz- und Mineralzusammensetzung und nimmt von Li mit 0.1-0.2 zu Be und B hin mit 0.002-0.03 stark ab. Der Einbau von B hat zusätzlich eine stärkere Abhängigkeit von der Temperatur und/oder dem Druck. In Mantelgesteinen ist der Einbau von Li in Olivin von den Hauptelementen im Mineral unabhängig (Ottolini *et al.*, 2004). Generell ist Li etwas zu groß für den Einbau in Olivin anstelle des Mg, was eine dominierende Mg-gesteuerte Abhängigkeit unwahrscheinlich macht. Nach Brenan *et al.* (1998a) wird Li anstelle von Na eingebaut und Be kann Mg ersetzen. Da Be fast gar nicht in den Olivinen eingebaut wurde, kann kein Zusammenhang zwischen Mg und Be festgestellt werden. Tendenziell scheinen die Be-Gehalte bei abfallenden Mg-Zahlen eher erhöht bis konstant. Der Verteilungskoeffizient von Li in Mantelolivinen ist stark abhängig von der Sauerstoffugazität (Grant und Wood, 2007). Außerdem wurde auch eine Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von Li in Olivin bei Anwesenheit von Sc in der Schmelze festgestellt (Grant und Wood, 2007). Weiterhin wird der Einbau mit Fehlstellen in Verbindung gebracht. Die Anzahl der analysierten Olivine und die Auflösung der einzelnen Profile sind zu gering, um genaue Aussagen über die Bedingungen und Mechanismen des Einbaus der leichten Elemente in Olivin eine Aussage treffen zu können.

### 5.2.10. Amphibole

Die Amphibole (in NIS11 und NIS19) sind teilweise oxidiert und weisen so auf eine Oxidation der Schmelze hin. Im Dünnschliff zeigen sie häufig einen Reaktionsrand, der mit Aufheizung oder Aufstieg (Dekompression) in Zusammenhang gebracht werden kann (Rutherford und Devine, 2003). Die Li-Konzentration im Amphibol ist gegenüber den andern Phasen hoch. Im Amphibol NIS11-Amp1, der von 2 Plagioklaskristallen umgeben ist, variiert die Zusammensetzung der leichten Elemente (und Hauptelemente) kaum (Abb. 4.93). Er hat die höchsten Be-Gehalte aller Amphibole. Amphibol NIS19-Amp1 ist von einem Reaktionssaum umgeben und zeigt Be-Gehalte, die zum Rand zunehmen (Abb. 4.94). Die Li-Gehalte nehmen zum Rand hin ab, eventuell durch Entgasung /Dekompression des Magmas mit dem Aufstieg. Auch im relativ kleinen Amphibol NIS28-Amp3 nehmen die Li-Gehalte zum Rand hin ab, dies aber bei wesentlich geringeren Li-, Be- und B-Gehalten (Abb. 4.96). Die Amphibole der Gesteinseinschlüsse der PCD enthalten etwas weniger Li als die Amphibole der Matrix. Die geringen Li-Gehalte spiegeln wahrscheinlich die primitive Zusammensetzung ihres ursprünglichen Magmas wieder, in dem sie relativ früh auskristallisiert sind. Die tendenzielle Zunahme zum Rand hin könnte mit einem diffusiven Austausch der Schmelze zusammenhängen. Li diffundiert aufgrund von Temperaturabfall oder Entgasung in die Schmelze. Die Verteilungskoeffizienten für Be und Li sind nach Brenan *et al.* (1998a) sehr ähnlich (0.1-0.2) und größer als der des B (0.02). Zusätzlich ist der Einbau von Li in Amphibolen nach neusten Studien in alkalischen Gesteinen abhängig von der Sauerstofffugazität (Marks *et al.*, 2007). Ist der Einbau von Li in Amphibolen auch in kalkalkalischen Magmen abhängig von der Sauerstofffugazität, ist es schwierig, Aussagen über die Entwicklung der Amphibole anhand des Li in diesen Laven zu treffen.

### 5.3. Bor-Isotopenverhältnisse in der Glasmatrix (Nikia Laven)

Die  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ -Verhältnisse wurden in zwei Proben der Nikia Laven (NIS24 und NIS27), die eine glasige Grundmatrix aufweisen, bestimmt. Es wurden im Rahmen der Fehler übereinstimmende  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von  $-1.97 \pm 0.66$  (NIS24) und  $-0.31 \pm 0.62$  (NIS27) ermittelt. Da in rhyolithischen Gläsern Bor überwiegend in trigonal koordinierter Form vorliegt (Tonarini *et al.*, 2003), sollten aufgrund des tetragonal koordinierten Bor in den Phänokristallen, die Gesamtgesteine etwas geringere  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ -Verhältnisse aufweisen. Durch den geringen Verteilungskoeffizienten von Bor zwischen Mineral und Schmelze ist allerdings anzunehmen, dass die Werte der Gesamtgesteine nur unwesentlich geringer sind.

Bor und seine Isotopenverhältnisse können als Tracer für Recycling-Prozesse von Krustenmaterial in Inselbögen verwendet werden (Kapitel 1.2). Bor ist in marinen Sedimenten und alterierter ozeanischer Kruste angereichert, während die Gehalte an Bor im Mantel relativ gering sind. Da Bor hochlöslich in wässrigen Fluiden ist, kann es als Indikator von Hydratations- und Dehydratationsprozessen verwendet werden.

Die an der Glasmatrix der Nikia-Laven bestimmten  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte liegen im mittleren Bereich der für Inselbogen-Vulkanite weltweit gefundenen Werte Abb. 1.2. Das bedeutet, dass ein Teil des Bors der Nikia Laven aus dem subduzierten Slab stammt. Allerdings ist die Anzahl der Messpunkte zu gering und der Vergleich zu den restlichen Laven von Nisyros nicht bekannt, um nähere Aussagen über das Recycling der Kruste und die genauen Zusammenhänge machen zu können.

### 5.4. Seltene Erden (SEE) in Plagioklas und Klinopyroxen

**Plagioklase** Generell verhalten sich die Seltenen Erden (SEE) inkompatibel in Plagioklas. Die leichten SEE, die einen größeren Ionenradius besitzen, können besser eingebaut werden als die schweren SEE. Daraus resultiert eine leichte Fraktionierung der SEE von den leichten zu den schwereren SEE in den Plagioklasen. Eine Ausnahme bildet Europium (Eu), das als einziges SEE-Element kompatibel in Plagioklas ist.  $\text{Eu}^{2+}$  kann  $\text{Sr}^{2+}$  im Plagioklas ersetzen, das seinerseits für  $\text{Ca}^{2+}$  ins Gitter eingebaut werden kann. Da Eu sowohl als  $\text{Eu}^{2+}$  als auch als  $\text{Eu}^{3+}$  vorliegen kann, ist der Einbau von  $\text{Eu}^{2+}$  eine Funktion der Sauerstoffugazität. Bei steigendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt eines Magmas ist auch eine Vergrößerung der Eu-Anomalie zu erwarten, was einer Abnahme der Sauerstoffugazität während der Fraktionierung entspricht. Daraus kann geschlossen werden, dass die Ränder zonierter Plagioklase tendenziell höhere Eu-Gehalte im Rand als im Kern aufweisen. In der vorliegenden Arbeit ist kein klarer Trend von höheren Eu-Gehalten im Rand gegenüber dem Kern in allen Einheiten zu erkennen (Abb. 4.101, Abb. 4.102). Ein höherer Eu-Gehalt im Rand gegenüber dem Kern ist vor allem in den LAL, aber auch vereinzelt in den UDL und PCD (Trapezina) zu beobachten (Abb. 4.101, Abb. 4.102). Die Unterschiede in den Gehalten liegen nicht zwingend zwischen Kern und Rand, sondern höhere Gehalte werden meist in der Zwischenzone oder dem Kern erreicht (z.B. den UDL). Auffällig ist, dass der Gehalt an Eu in einer Einheit meist gleich ist, während die Gehalte der anderen leichten bzw. schweren seltenen Erden variieren.

**Klinopyroxene** Der Verteilungskoeffizient der Seltenen Erden (SEE) für Klinopyroxen ist für basische Schmelzen kleiner als eins, das heißt die SEE sind in Klinopyroxen inkompatibel und reichern sich in der Restschmelze an. Experimentelle Studien zeigen, dass die mittleren bis schwereren SEE gegenüber den leichten SEE bevorzugt in die Klinopyroxenstruktur eingebaut werden, obwohl die Ionenradien von Pr und Nd denen von Ca und Na ähneln. Tritt neben Klinopyroxen verstärkt Plagioklas als kristallisierende Phase in der Schmelze auf, ist eine negative Eu-Anomalie im Klinopyroxen zu beobachten, welche durch den bevorzugten Einbau von Eu in den Plagioklas entsteht. Diese Anomalie zeichnet sich schon früh in der Entwicklungsgeschichte der untersuchten Einheiten von Nisyros ab (schon leichte Tendenzen bei den LAL erkennbar) und verstärkt sich im Laufe der Differentiation (Abb. 4.103). Die größte Variation der Spurenelemente in Klinopyroxen ist bei den LAL zu erkennen, die auch in den Hauptelementen sehr unterschiedlich zoniert sind. Unterschiede in Kern- und Rand-Messungen sind häufig und lassen sich durch fraktionierte Kristallisation erklären (Abb. 4.103). Nur im Fall eines Klinopyroxens der LAL und UDL sind die Unterschiede so groß und die Messwerte fallen in Bereiche anderer Klinopyroxene (Abb. 4.103), dass eine Mischung verschiedener Magmen nicht ausgeschlossen werden kann. Auffällig ist auch, dass die Gehalte der UAL in den mittleren Bereich zwischen LAL und MAL fallen, was auf einen verstärkten Einfluss von mafischem Magma in den UAL gegenüber den MAL hinweist.

### 5.5. Sr-Isotopenverhältnisse der Plagioklase

Bei der Bestimmung der Sr-Isotopie in Plagioklasen wurde anfangs davon ausgegangen, dass diese die Isotopenverhältnisse des Gesamtgesteins widerspiegeln bzw. die zum Mineral koexistierende Schmelze. Letzte Studien (Davidson *et al.*, 2007) haben gezeigt, dass nicht alle Minerale bzw. Plagioklase von ein und demselben Magma stammen müssen, sondern verschiedene Isotopenverhältnisse in einem einzigen Mineral konserviert sind. Die Sr-Isotopenverhältnisse in Mineralen (hier im Plagioklas) werden deshalb zur besseren Identifikation der Magmaquelle und der Genese des Magmas herangezogen (Davidson und Tepley III, 1997). Heterogenitäten in den Isotopenverhältnissen sind ein Hinweis auf Kontamination und/oder Magmamischung. Daraus kann auch abgeleitet werden, ob es sich um ein geschlossenes oder offenes Magmasystem handelte. Unterschiede lassen sich am einfachsten durch Kontamination beim Kontakt von Magma und Nebengestein (kontinentale Kruste) während der fraktionierten Kristallisation erklären. Dieses Modell wird auch AFC-Modell genannt (*Assimilation, Fractionation, Cumulation*). Neben diesen Faktoren sind auch Prozesse wie Magmamischung denkbar (Davidson *et al.*, 2007).

Die Sr-Isotopenverhältnisse der analysierten Plagioklase nehmen während der Magmaentwicklung kaum zu und auch während der Kristallisation innerhalb der Magmen (Kern-Rand Zonierung) ist bis auf zwei Ausnahmen kein stark ausgeprägter Unterschied zu erkennen; nur eine Tendenz zu niedrigeren Isotopenverhältnissen im Rand gegenüber dem Kern (Abb. 4.108). Da die Unterschiede sehr gering sind, kann davon ausgegangen werden, dass alle Plagioklase sehr ähnlichen magmatischen Prozessen ausgesetzt waren und nur einzelne Kristalle (hier 2 Ausnahmen: NIS24, NIS35) von den anderen Plagioklasen isoliert wurden (z.B. durch Einschluss in ein Kumulat oder in einen Glomerokristen) und so andere Isotopenverhältnisse besitzen. Unter der Annahme, dass starke Unterschiede in den Isotopenverhältnissen innerhalb eines Plagioklaskristalls ein offenes System mit Mischung verschiedener Magmen mit verschiedenen Isotopenzusammensetzungen und/oder Kontamination mit Krustenmaterial widerspiegeln, ist hier das Gegenteil der Fall und es muss von einem chemisch relativ geschlossenen System ausgegangen werden.

Dies wird auch durch die gute Übereinstimmung der einzelnen Plagioklasenanalysen gegenüber den Gesamtgesteinanalysen bestätigt (Abb. 4.108). Die Tendenz zu niedrigeren Sr-Isotopenverhältnissen im Rand wird häufig beobachtet und kann mit dem Nachschub von primitiveren Magma mit niedrigeren Verhältnissen erklärt werden, dass sich mit dem der Magmakammer mischt. Dabei wurde die Magmazusammensetzung wahrscheinlich stufenweise oder in Pulsen verändert und das nachströmende primitivere Magma wurde durch Konvektion untergemischt. Dafür spricht auch die leichte Tendenz zur Abnahme der Sr-Isotopenverhältnissen in den Prä-Kaldera Einheiten. Eine andere Möglichkeit wäre das Aufsteigen und Durchlaufen der Kristalle von unterschiedlichen Magmareservoirs mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. Die leichten Unterschiede in den Sr-Isotopenverhältnissen der Plagioklase in einer Einheit könnten durch das Wachstum der Kristalle in unterschiedlichen Bereichen der Magmakammer erklärt werden.

Die beiden Ausreißer mit deutlichen höheren Werten (in Nikia- und PCD-Einheit) können durch Magmamischung oder Kontamination erklärt werden (Abb. 4.108). Es könnte sich um Plagioklase aus Kumulaten oder recycelte Plagioklase handeln, die erst kurz vor der Eruption



eingemischt wurden. Da bei beiden Ausreißern der Kern die höheren Sr-Isotopenverhältnisse hat, handelt es sich wahrscheinlich dabei um sogenannte *antecrysts* (Morgan *et al.*, 2007), die eine Mischung aus Phäno- und Xenokristall darstellen. Der Unterschied gegenüber dem Xenokrist ist, dass der *antecryst* in Verbindung mit dem Stammmagma stand, also mit den Phänokristallen verwandt ist und nicht aus einem fremden Gestein stammt. Die Kerne könnten also z.B. von recycelten Kumulaten stammen, so dass die Sr-Isotopie ihrer Ränder den restlichen Plagioklasen entspricht.

Die Bestimmung der Sr-Isotopenverhältnisse mittels Laser-Ablation hat gegenüber anderen Methoden eine relativ schlechte Präzision. Die Präzision für diese Untersuchung mit einer Variation über  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7035\text{--}0.7045$  liegt bei etwa 0.0001 bis 0.0005 und ist eventuell nicht ausreichend für speziellere Interpretationen (vor allem für die PCD). Eine zusätzliche Studie mit *Micromiling* und TIMS, bei der kleine Probenmengen aus dem Plagioklas mit einem Bohrer entnommen werden, könnte zusätzliche Informationen liefern und die Unterschiede zwischen Kern und Rand besser herausstellen (siehe auch Kapitel 2).

## 5.6. Diffusion

Die Diffusion ist im Allgemeinen eine Bewegung von Teilchen, die ungerichtet und zufällig ist. Sie findet immer statt (außer am absoluten Nullpunkt), ungeachtet dessen, ob ein Gleichgewicht oder ein Ungleichgewicht vorliegt. Man unterscheidet zwischen Selbst-, Tracer-, Fick'sche- und Gegen-Diffusion. Im folgenden Abschnitt wird nur die Fick'sche Diffusion beschrieben, die an einen Gradienten gebunden ist. Im Falle eines Konzentrationsgradienten ist die Diffusion mit einem zeitabhängigen Transport verbunden, der im Normalfall abwärts des Gradienten stattfindet, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. In einem perfekten Kristall wäre dieser Prozess nur temperaturabhängig. Da Phänokristalle einer Lava nie perfekt sind, spielen Leerstellen im Kristall ebenfalls eine wichtige Rolle. Die Diffusionsrate wird zusätzlich durch die Häufigkeit der Leerstellen bestimmt. Ein weiterer Faktor kann die Anwesenheit von Wasser in der Schmelze sein, das auch einen Einfluss auf die Diffusionsrate haben kann.

Die Li-Konzentrations- und Li-Isotopenprofile in den Verwachsungen von Plagioklas-Klinopyroxen, Plagioklas-Olivin und teilweise einzelnen Plagioklasen und Klinopyroxenen können durch Diffusion erklärt werden. Ein Beleg sind die unter Kapitel 4.6 bzw. Kapitel 4.3 abgebildeten Profile der Li-Isotopenverhältnisse, die durch Isotopenfraktionierung verursacht wurden. Die Fraktionierung wird in diesem Fall durch die unterschiedliche Diffusion von  $^6\text{Li}$  und  $^7\text{Li}$  verursacht.

### 5.6.1. Isotopenfraktionierung

Die Isotope eines Elementes verhalten sich im allgemeinen chemisch fast identisch. Der Unterschied in der Masse, besonders bei den leichten Elementen, kann einen großen Effekt haben. Ist der relative Massenunterschied der Isotope, wie bei Li, groß, kann es zu einer Fraktionierung kommen. Die massenabhängige Fraktionierung spielt bei kinematischen Prozessen wie der Diffusion eine wichtige Rolle. Leichtere Isotope diffundieren schneller als schwere Isotope desselben Elements (z.B. in einer Mineralphase oder zwischen zwei benachbarten Mineralen), wie auch für Li angenommen (Richter *et al.*, 2003). Auf diese Weise können Li-Isotopenverhältnisse als Anzeiger von Diffusion genutzt werden, solange sich noch kein Gleichgewicht eingestellt hat. Die Gleichung der Isotopenfraktionierung durch Diffusion lautet:

$$\frac{D_0(^7\text{Li})}{D_0(^6\text{Li})} = \frac{m(^6\text{Li})^\beta}{m(^7\text{Li})} \quad (5.2)$$

( $D_0$  = Diffusionskoeffizient,  $m$  = Masse, für  $\beta$  wird ein Wert von 0.215 angenommen (Richter *et al.*, 2003))

In dieser Arbeit werden Profile der Li-Isotopenverhältnisse als Anzeiger von Diffusion zum Beispiel in den Mineralverwachsungen von Plagioklas und Klinopyroxen verwendet.

Die unter Kapitel 4.3 dargestellten  $\delta^7\text{Li}$ -Profile der Mineralverwachsungen von Plagioklas-Klinopyroxen und Plagioklas-Olivin zeigen ein typisches Diffusionsprofil aufgrund der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten von  $^6\text{Li}$  und  $^7\text{Li}$ . Die Isotopenverhältnisse sinken im Klinopyroxen bzw. Olivin gegenüber dem Plagioklas stark ab und erreichen im Kern ein

Plateau. Dieser Trend wird durch die schnellere Diffusion von  ${}^6\text{Li}$  verursacht, das vom Plagioklas in den Klinopyroxen bzw. Olivin wandert. Die Li-Konzentrationen sind im Klinopyroxen- bzw. Olivinrand (Grenze zum Plagioklas) hoch und sinken im Kern ab. Die Strecke, über die das Profil absinkt, ist bei Verwachsungen innerhalb einer Einheit ähnlich, liegt zwischen 60 und 120  $\mu\text{m}$  und ist tendenziell in den Dazititen länger als in den Andesiten. Auch bei Plagioklas NIS30-P114 und Klinopyroxen 15-Cpx1 ist ein Diffusionsprofil zu erkennen. Die Li-Konzentrationen nehmen von Kern zum Rand zu, das heißt, Li ist von der umgebenden Matrix in das Mineral diffundiert. Ähnliche Profile und Prozesse werden von Parkinson *et al.* (2007) beschrieben. Die Erhaltung eines Diffusionsprofils in einem Mineral erfordert das Einfrieren einer Isotopen- oder Elementverteilung zu einem Zeitpunkt, bevor sich ein internes Gleichgewicht einstellen konnte. Das bedeutet, dass man bei Kenntnis der entsprechenden Diffusionsparameter und Temperaturen eine zeitliche Information extrahieren kann. Dafür sind sowohl analytische als auch numerische mathematische Ansätze möglich.

### 5.6.2. Diffusion in Abhängigkeit vom An-Gehalt

Die Diffusionsrate eines Elements ist generell abhängig vom Ionenradius und der Ladung des Ions, sowie der Zusammensetzung und Struktur des Minerals in dem es sich bewegt. Im Fall von Sr wurde eine starke Abhängigkeit der Diffusionsrate vom An-Gehalt festgestellt (Blundy und Wood (1990); Giletti und Casserly (1994)). Demnach diffundiert Sr im Albit schneller als im Anorthit. Dieser Effekt wird unter anderem auf die unterschiedliche Ladung von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Na}^{1+}$  zurückgeführt. Falls es sich um eine Leerstellen-Diffusion handelt, muss diese neben einem Sr-Atom erzeugt werden und stammt entweder von einem Ca- oder Na-Atom. Eine Leerstelle ist ladungsneutral und es muss Energie aufgebracht werden, um sie zu besetzen. Es wird angenommen, dass aus diesen Gründen der Sprung für das zweifach geladene Ca "schwieriger" ist als für das einfach geladenen Na und deshalb statistisch gesehen weniger Leerstellen (Sprünge) durch Ca verursacht werden als von Na. Auf diese Weise stehen dem Sr im Anorthit weniger Leerstellen zur Verfügung.

Leerstellen bzw. Defekte im Kristallgitter treten häufiger an Phasengrenzen als im inneren einer Phase auf. Deshalb wird davon ausgegangen, dass die Diffusion entlang von Phasengrenzen (z.B. Mineralrändern) schneller abläuft als innerhalb einer Phase.

Allgemein gilt die Annahme, dass die Ladung des Atoms bei der Diffusion eine größere Rolle als dessen Ionenradius spielt (Giletti, 1994; Blundy und Wood, 1990). Weiterhin wird davon ausgegangen, dass einwertige Ionen schneller als zweiwertige und diese schneller als dreiwertige diffundieren.

Li hat wahrscheinlich hohe Diffusionsraten aufgrund niedriger Aktivierungsenergie (Giletti und Shanahan, 1997) und kann so leichter Leerstellen besetzen. Es wird angenommen, dass sich auch noch bei niedrigen Temperaturen ein Diffusionsgleichgewicht zwischen Albit und dem umgebenden Reservoir einstellt. Li und Na bewegen sich wahrscheinlich zusätzlich über Zwischengitterplätze und sind so generell schneller gegenüber den anderen Ionen im Plagioklas. Aus diesem Grund wurden vermutlich auch keine großen Unterschiede in der Diffusionskonstante zwischen Anorthit und Albit festgestellt.

### 5.6.3. Einfluss der Schnittlage des Minerals

Die Schnittlage des Minerals kann einen Einfluss auf das gemessene und beobachtete Profil haben. Nur Schnitte, die durch den Kornmittelpunkt verlaufen, geben die tatsächliche Zonierung an. Befindet sich die Schnittebene dagegen in einem bestimmten Abstand vom Mittelpunkt, wird das gemessene Profil flacher ausgebildet sein als die tatsächliche Zonierung. Ab einem bestimmten Abstand wird nicht mehr die ursprüngliche Kernzusammensetzung gemessen. Dies ist abhängig von der Größe des Kerns (in der Analyse ein Plateau). Ist er groß, wird auch bei größerem Abstand vom Kern noch die tatsächliche Konzentration bestimmt, ist er hingegen klein wird die Kernkonzentration schon bei kleinen Abständen unterschätzt. In diesen Fällen würde auch die Diffusionszeit unterschätzt. Das heißt, eventuell sind die bestimmten Zeiten noch zu kurz. Die Schnittlage hat nach Parkinson *et al.* (2007) auch einen großen Einfluss auf die bestimmten Li-Isotopenverhältnisse. Je weiter der Schnitt vom eigentlichen Diffusionszentrum entfernt ist, desto niedriger sind die beobachteten  $\delta^7\text{Li}$ -Werte. Dies könnte eine Erklärung für die beobachteten negativen  $\delta^7\text{Li}$ -Werte vor allem in den Klinopyroxenen sein. Die Lage der verwachsenen Phasen zueinander spielen bei der Li-Konzentrationsbestimmung ebenfalls eine große Rolle. Umwächst ein Plagioklas einen Klinopyroxen über die Phasengrenze hinaus, ist dies auch im Profil sichtbar. Auf Seiten des Klinopyroxens bildet sich zunächst ein erhöhtes Li-Plateau, das erst mit der Entfernung zu den Plagioklasverwachsungen abnimmt.

### 5.6.4. Auswertung der Diffusionsprofile

Zeigen die Konzentrationsprofile in einem Mineral oder einer Verwachsung ein Diffusionsprofil, dass man zum Beispiel durch die Bestimmung der Isotopenverhältnisse nachweisen kann, wird man im nächsten Schritt versuchen, die Zeitspanne zu bestimmen, in der die Diffusion stattgefunden hat. Dies kann durch eine spezielle Form der analytischen Lösung beschrieben werden.

Bei Diffusion und Stofftransport spielen zwei Diffusionsgesetze eine wichtige Rolle. Das erste Fick'sche Gesetz besagt, dass der Fluss (die Anzahl der Teilchen, die in einer Zeiteinheit eine Fläche passieren) dem Konzentrationsgradienten proportional ist:

$$J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (5.3)$$

$J$  ist der Teilchenfluss,  $D$  der Diffusionskoeffizient in  $\text{m}^2/\text{s}$ ,  $c$  die Konzentration und  $x$  der Weg (hier eindimensional).

Das zweite Fick'sche Gesetz beschreibt mathematisch das Bestreben, Unterschiede in der Verteilung der Substanzen auszugleichen. Die zugehörige Differentialgleichung ist abhängig von Raum und Zeit. Zur Lösung müssen zwei räumliche Randbedingungen und ein zeitlicher Anfangswert festgelegt werden. Die Gleichung beschreibt also die Konzentrationsänderung im Laufe der Zeit (hier nur im eindimensionalen Fall):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial J}{\partial x} \quad (5.4)$$

( $t$  ist die Zeit)

Durch Kombination und Vereinfachung dieser beiden Gesetze ist es möglich, die eindimensionale Weglänge der Diffusion zu berechnen. Es können außerdem grobe Abschätzungen (Umstellung der Variablen) über die Zeitspanne der Diffusion gemacht werden.

$$x = \sqrt{2Dt} \quad (5.5)$$

bzw.

$$t = \frac{x^2}{2D} \quad (5.6)$$

( $x$  ist hier die eindimensionale Wegstrecke der Diffusion).

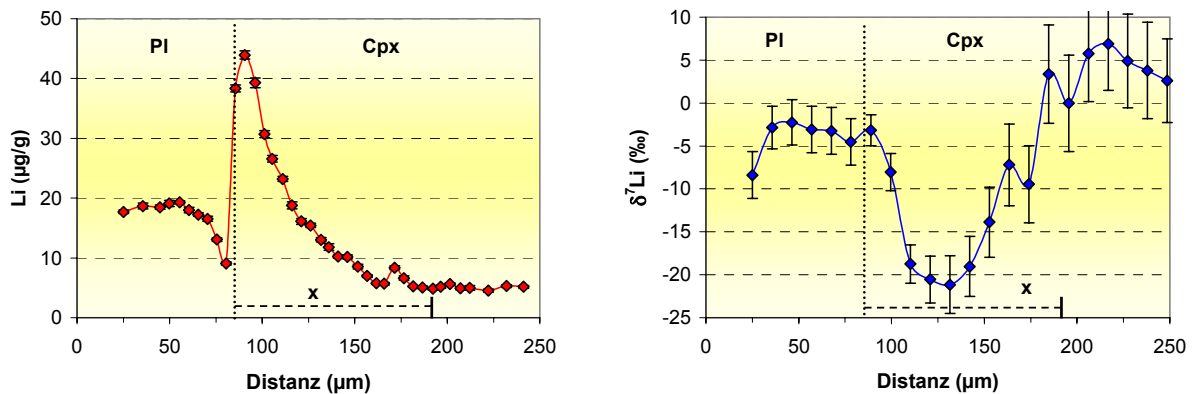
Hierfür muss die Geschwindigkeit bekannt sein, in der ein Element sich in einem Kristall bewegt und deren Abhängigkeit von der Temperatur, die als Diffusionskoeffizient bezeichnet wird. (Die Druckabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit ist im Vergleich zur Temperaturabhängigkeit gering und wird hier nicht berücksichtigt.) Dieser wird in der hier vereinfachten Arrhenius-Beziehung dargestellt:

$$D = D(T) = D_0 \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (5.7)$$

Dabei ist  $D$  der Diffusionskoeffizient in  $\text{m}^2/\text{s}$ ,  $D_0$  ist der präexponentielle Ausgangsfaktor,  $E_a$  die Aktivierungsenergie in  $\text{kJ/mol}$ ,  $R$  ist die Gaskonstante und  $T$  die Temperatur in K. Der Diffusionskoeffizient wird meist im Experiment bestimmt. Während des Experimentes sollte die Probe nicht Veränderungen in der Chemie, Kristallstruktur oder dem Auftreten anderer Phasen (es sei denn gewollt) ausgesetzt sein. Die Ergebnisse hängen stark von den Ausgangsbedingungen und der Analysemethode ab, die zur Auswertung genutzt wurde. Die Genauigkeit der Bestimmung von  $D_0$  liegt nach Giletti und Casserly (1994) ungefähr bei einem Faktor von zwei. Ungenauigkeiten können u.a. durch externe Fluide oder zu grob aufgenommene Profilanalysen (nach dem Experiment) verursacht werden. Ist der Diffusionskoeffizient bekannt, ist es möglich, die Zeitspanne zu bestimmen, über welche die Diffusion abgelaufen ist, bevor sie im Profil (z. B. Abb. 5.4) eingefroren wurde.

Bei Einsetzung der Wegstrecken (Abb. 5.4) im Klinopyroxen, der unter Klinopyroxen-Plagioklas Verwachsungen aufgenommenen Profile, ergeben sich für die Diffusion im Klinopyroxen Zeiten in der Größenordnung von Stunden (Tab. 5.2).  $D_0$  für Li wurde für Klinopyroxen experimentell bestimmt von Coogan *et al.* (2005). Neuere Arbeiten von Parkinson *et al.* (2007) weisen auf Basis von Berechnungen (Modellierung) der Diffusionskoeffizienten auf eventuell zu hoch angesetzte Diffusionskonstanten hin, die durch hohe Li-Konzentrationen im Ausgangsmaterial des Experiments erklärt werden. Ist dies der Fall, würde die errechnete Zeit immer noch im Stundenbereich liegen. Bei Berechnung der Diffusion im Plagioklas NIS30-Pl14 beträgt die Dauer weniger als eine Stunde (Tab. 5.3, Profil unter Abb. 4.50). Für Plagioklas wurde  $D_0$  für Li von Giletti und Shanahan (1997) bestimmt. In dieser Arbeit wurde keine starke Abhängigkeit von  $D_0$  vom An-Gehalt festgestellt, wie es z.B. für Sr der Fall ist (Giletti und Casserly, 1994). Deshalb wurde der An-Gehalt des Plagioklases nicht berücksichtigt. Die Wegstrecke  $x$  der eindimensionalen Diffusion wurde den gemessenen Profilen der Konzentration und Isotopenverhältnisse entnommen. Nach Seymour St. und Vlassopoulos

## 5. Diskussion



**Abb. 5.4.** Die Verwachsung von Plagioklas (links) und Klinopyroxen (rechts) von NIS19\_3-PlCpx zeigt die Diffusion von Li in Klinopyroxen durch Abkühlung. Die Li-Diffusion wird durch die Li-Isotopenverhältnisse belegt.  $^6\text{Li}$  diffundiert schneller als  $^7\text{Li}$ , wodurch ein Trog im Rand des Klinopyroxens entsteht. Das Ende der Diffusion ist durch ein Plateau in der Li-Konzentration bzw. den Li-Isotopenverhältnissen charakterisiert. Die Strecke von Diffusionsbeginn bis Ende kann im Diagramm an der x-Achse abgelesen werden. Diese Strecke kann in die vereinfachte Diffusionsgleichung eingesetzt werden und so einen groben Zeitraum, in der die Diffusion stattgefunden hat, angeben.

(1989) lagen die Temperaturen der andesitischen Schmelzen von Nisyros bei 950-1000 °C und die der rhyolithischen bei 905-950 °C.

Berechnung der Diffusionszeiten für die Verwachsung Plagioklas/Klinopyroxen NIS19\_3-plcpx

$D_0$ (m <sup>2</sup> /s)	$E_a$ (kJ/mol)	T°C	$D$ (m <sup>2</sup> /s)	x (μm)	t (Minuten)	t (Stunden)	t (Tage)
0.029	258	600	$1.041 \cdot 10^{-17}$	120	23059135	384318.9	16013.29
0.029	258	800	$7.874 \cdot 10^{-15}$	120	30478	508.0	21.17
0.029	258	850	$2.856 \cdot 10^{-14}$	120	8404	140.1	5.84
0.029	258	900	$9.279 \cdot 10^{-14}$	120	2586	43.1	1.80
0.029	258	950	$2.738 \cdot 10^{-13}$	120	877	14.6	0.61
0.029	258	1000	$7.421 \cdot 10^{-13}$	120	323	5.4	0.22
0.029	258	1100	$4.385 \cdot 10^{-12}$	120	55	0.9	0.04
0.029	258	1200	$2.035 \cdot 10^{-11}$	120	12	0.2	0.01

**Tab. 5.2.** Berechnungen der Diffusionszeiten von Li in Klinopyroxen im Profil NIS19\_3-PlCpx.

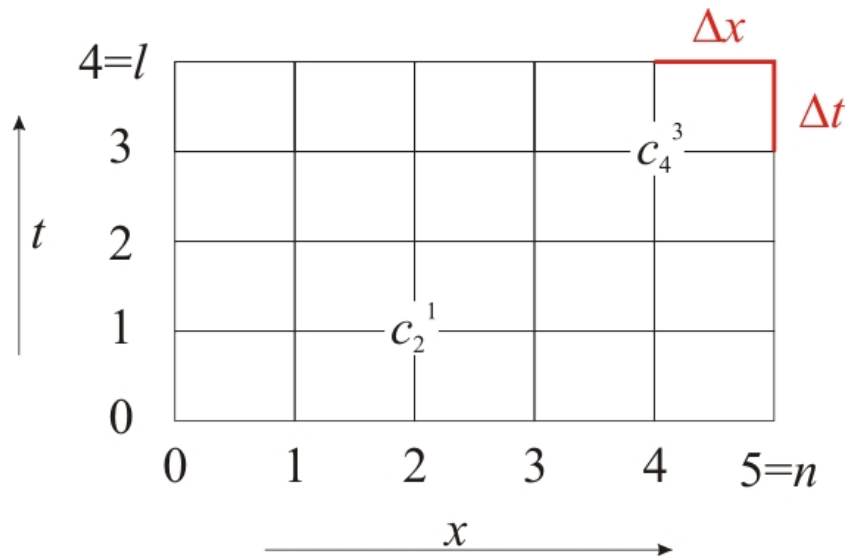
Berechnung der Diffusionszeiten für Plagioklas NIS30-P114

$D_0$ (m <sup>2</sup> /s)	$E_a$ (kJ/mol)	T°C	$D$ (m <sup>2</sup> /s)	x (μm)	t (Minuten)	t (Stunden)	t (Tage)
0.00025	151	600	$2.293 \cdot 10^{-13}$	225	3679.14	61.32	2.55
0.00025	151	800	$1.110 \cdot 10^{-11}$	225	76.00	1.27	0.05
0.00025	151	850	$2.356 \cdot 10^{-11}$	225	35.76	0.60	0.02
0.00025	151	900	$4.703 \cdot 10^{-11}$	225	17.94	0.30	0.01
0.00025	151	950	$8.860 \cdot 10^{-11}$	225	9.52	0.16	0.01
0.00025	151	1000	$1.588 \cdot 10^{-10}$	225	5.31	0.09	0.00
0.00025	151	1100	$4.491 \cdot 10^{-10}$	225	1.88	0.03	0.00
0.00025	151	1200	$1.103 \cdot 10^{-9}$	225	0.76	0.01	0.00

**Tab. 5.3.** Berechnungen der Diffusionszeiten von Li in Plagioklas im Profil NIS30-P114.

### 5.6.5. Diffusionsmodellierung

Zur Diffusionsmodellierung wurde von Thomas Ludwig (Uni Heidelberg) ein Programm entwickelt, dem eine numerische Modellierung zu Grunde liegt. Diese reduziert die gesuchte Lösung auf die Berechnung an diskreten, vorgegebenen Netzpunkten zu diskreten Zeitpunkten durch Aufbau eines Ort-Zeit-Netzes (Crank, 1975). Die Modellierung basiert auf einem Gitternetz, bei dem die zu untersuchende Fläche mit einem Netz von  $n + 1$  Punkten überzogen ist, die in einem konstanten Abstand bei konstanter Temperatur zueinander angeordnet sind. Durch dieses Prinzip kann eine eindimensionale Diffusion entlang einer Strecke über ein bestimmtes Zeitintervall simuliert werden (Abb. 5.5).



**Abb. 5.5.** Die Einteilung des Ort-Zeit-Netzes in kleine Teilgebiete.  $x$  steht für die Strecke,  $t$  bezeichnet die Zeit. Zum Zeitpunkt  $t = 1$  bei einer Strecke von  $x$  wird die Konzentration  $\Delta c$  beschrieben.

In das Programm werden zunächst eine angenommene Anfangs- und Endkonzentration eingegeben. Im nächsten Schritt werden der jeweilige Diffusionskoeffizient ( $D_0$ ) der einen oder auch mehreren Phasen, in denen die Diffusion stattfindet, eingegeben. Dies geschieht unter Einbeziehung der Temperatur, Aktivierungsenergie und bei mehreren Phasen dem Verteilungskoeffizienten zwischen den Phasen. Als letztes wird der Zeitraum bestimmt, über den die Simulation laufen soll und die Temperatur festgelegt, bei welcher der Prozess stattfindet. Zusätzlich ist es durch Eingabe verschiedener Anfangs- und Endtemperaturen möglich, Temperaturänderungen mit einzubeziehen. Unter der Annahme, dass der Verteilungskoeffizient temperaturabhängig ist, wird dessen Änderung bei Abkühlung oder Aufheizung mit berücksichtigt. Diese Temperaturänderung kann nach verschiedenen Methoden (1) linear, (2) exponentiell oder (3) nach einer Hyperbel gelöst werden. Allgemein sind verschiedene Möglichkeiten für Randbedingungen möglich: (1) Anfangs- und Endwert im Gitter werden nicht verändert (fixed Modus) oder (2) der Endpunkt im Gitter entspricht dem vorletzten Punkt im Gitter (floating Modus). Die Modellierung der Änderung der Isotopenverhältnisse des Li ist zusätzlich möglich. Hierzu müssen bei der Konzentrationseingabe zusätzlich Isotopenverhältnisse angegeben werden. Als  $\beta$ -Wert wird 0.215 angenommen nach Richter *et al.* (2003).



Nach Ablauf der Simulation, können die Werte in einem Diagramm abgebildet werden und geben so das Resultat der Diffusion (über einen bestimmten Zeitraum) wieder Abb. 5.6. Durch die Variation verschiedener Parameter (Anfangs- und Endkonzentration, Temperatur, Zeitraum über den simuliert wird, evtl. Temperaturveränderung, etc.) kann das in der Messung beobachtete Profil reproduziert werden, wodurch Rückschlüsse über die Zeiträume und Bedingungen unter denen es entstanden ist, gezogen werden können.

In dieser Arbeit wurde zunächst bei stabiler Temperatur über verschiedene Zeiträume modelliert. Die Randbedingungen wurden auf floating Modus festgelegt. Es wurde beobachtet, dass Li bei Abkühlung aus dem Plagioklas in den Klinopyroxen diffundiert (Coogan *et al.*, 2005). Aus diesem Grund wurden zusätzlich Profile über verschiedene Abkühlungsraten simuliert. Das heißt, im zweiten Schritt wurde mit abfallenden Temperaturen (Abkühlung) unter Verwendung einer exponentiellen Funktion und variabler Abkühlungszeiten gerechnet.

Festlegung des Temperaturverlaufs als Funktion der Zeit während der Abkühlung :

$$T(t) = (T_{start} - T_{end}) \exp \frac{-t}{\tau} \quad (5.8)$$

( $\tau$  ist die Abkühlungszeitkonstante).

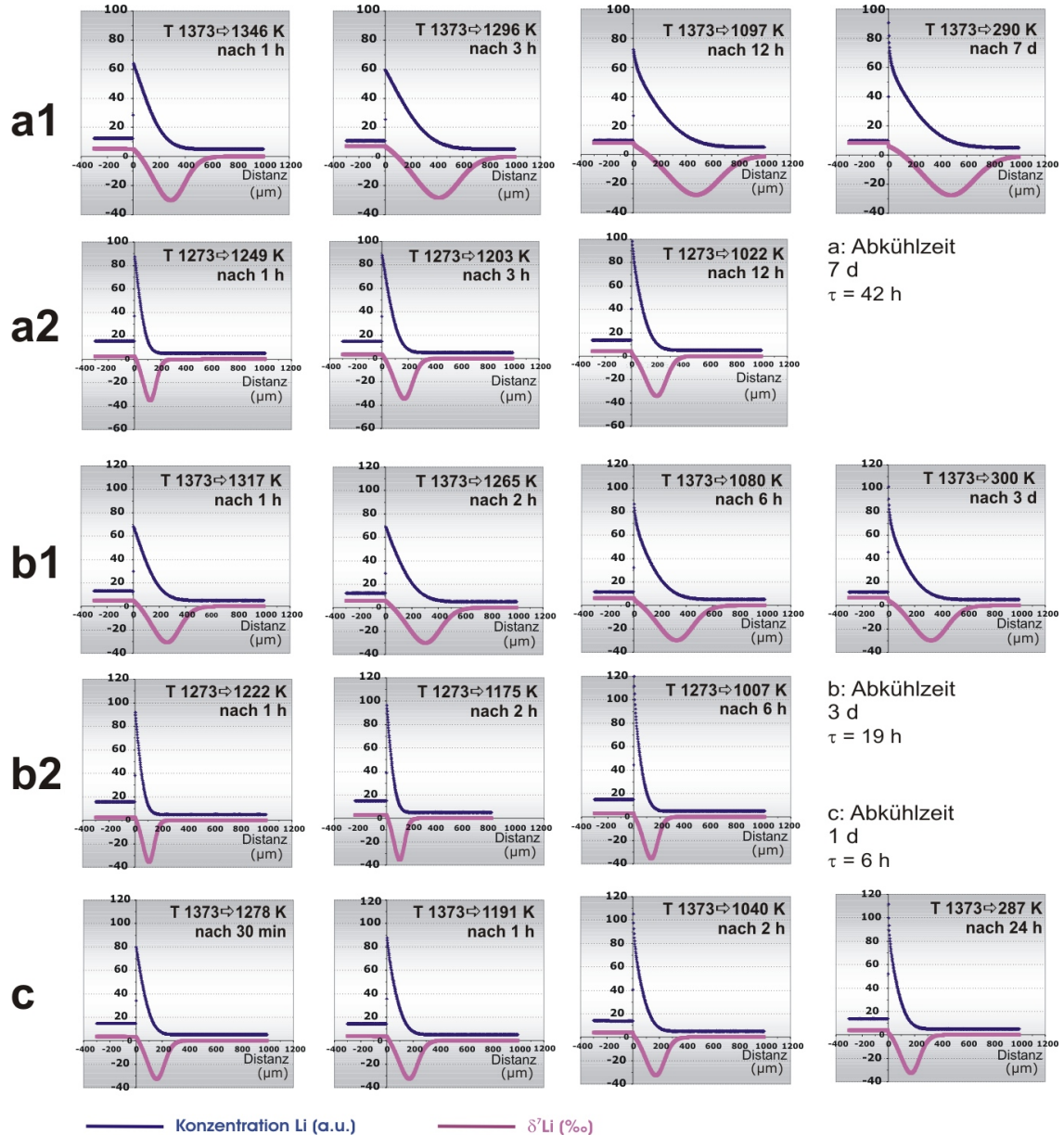
Die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten  $K$  von der Temperatur wurde modelliert mit:

$$K(T) = \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (5.9)$$

Über die Abkühlungsrate der Laven von Nisyros können keine genauen Aussagen getroffen werden. Es liegen keine genauen Studien zur Dicke der einzelnen Lavaflüsse der Andesite bzw. Dazitite oder der Mächtigkeit der Einheiten von Nisyros vor. In diesem Fall wird von relativ dünnen Lavaströmen ausgegangen, da außer bei Bildung der Calderen, die Aktivität als relativ stetig und ruhig angenommen wird.

Sowohl die berechneten als auch die modellierten Diffusionszeiten geben Zeiträume von Stunden an, gegenüber sonst angenommen Tagen und Monaten bis Jahren. Selbst wenn die Diffusionskonstante  $D_0$  im Experiment falsch bestimmt wurde, sind die Zeiträume relativ betrachtet immer noch sehr kurz. Die Zeit bezieht sich meist auf den äußeren Rand eines Minerals, gibt also keine Absolutalter, sondern im Fall der Einzelkörner (von Plagioklas und Klinopyroxen) die Zeitspanne, in welcher der äußere Rand gewachsen ist, wieder. Bei den Diffusionsprofilen der Verwachsungen handelt es sich eher um Abkühlungsalter. Vermutlich weisen die rechnerisch abgeschätzten und modellierten Profile auf magmatisch sehr späte Ereignisse hin, welche sich während oder kurz nach dem Ausbruch abgespielt haben könnten.

Im Kontrast zu diesen kurzen Diffusionszeiten stehen im Experiment bestimmte Wachstumsraten, die meist bei  $10^{-10}$  cm/s liegen (Blundy und Shimizu, 1991). Wachstumsraten, die mit starker Abkühlung verbunden sind, liegen wahrscheinlich höher.

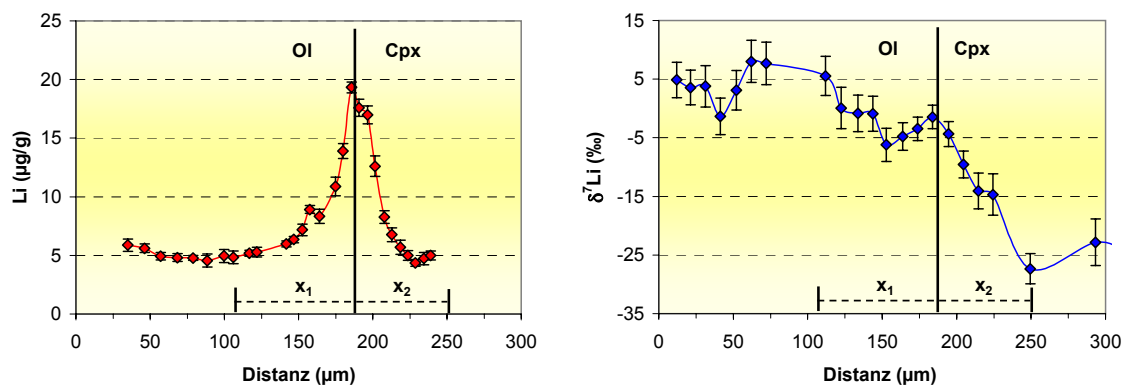


**Abb. 5.6.** Verschiedene Diffusionsmodellierungen von Li für die Verwachsung von Klinopyroxen und Olivin. Es wurden unterschiedliche Abkühlungsraten angenommen (a, b), bei unterschiedlichen Starttemperaturen (1, 2). Unter (c) wurde ohne Abkühlung modelliert. Die blauen Linien geben die Li-Konzentration, die magentafarbenen Linien die  $\delta^7\text{Li}$ -Werte wieder. Die Abkürzung h steht für Stunden, d für Tage. Die Ergebnisse sollten etwa dem Profil NIS19\_3-PICpx Abb. 5.4 entsprechen, dessen mögliche Li-Diffusionszeiten unter Tab. 5.2 dargestellt sind. Auch in dieser Modellierung sind Stunden für die Entstehung des Li-Profiles anzunehmen.

### 5.6.6. Li-Diffusion in Olivin und Klinopyroxen

Das aufgenommene Li-Konzentrationsprofil zwischen der Verwachsung von Klinopyroxen und Olivin zeigt einen Anstieg der Li-Gehalte in beiden Rändern (des Klinopyroxens und des Olivins) (Abb. 5.7).

Die Li-Isotopenverhältnisse nehmen zum Klinopyroxen- und zum Olivinkern hin erst ab und steigen dann im Olivin von Rand zu Kern relativ schnell wieder an, während sie im Klinopyroxen negative  $\delta^7\text{Li}$ -Werte erreichen. Diese Profile lassen darauf schließen, dass Li-Eintrag von einer dritten Stelle kam.



**Abb. 5.7.** Die Verwachsung von Olivin (links) und Klinopyroxen (rechts) von NIS07\_3-OlCpx zeigt die Diffusion von Li in Olivin und Klinopyroxen (linkes Diagramm: Li-Konzentration, rechtes Diagramm: Li-Isotopenverhältnisse). Die Quelle des Li lässt sich nicht genau bestimmen. Das Diffusionsprofil von Olivin über die Strecke  $x_1$  ist länger als die des Klinopyroxens über die Strecke  $x_2$ .

Da es sich um einen Schnitt (Schliff) handelt, kann die Quelle nicht klar bestimmt werden. Eventuell liegt oberhalb der beiden Minerale ein Plagioklas, von dem (wie in den anderen Profilen auch) das Li in die Minerale diffundiert. Da auch die umgebende Matrix fast nur aus mikrokristallinem Plagioklas besteht, ist auch diese Quelle möglich. Letztlich ist Li ein fluidmobiles Element. Deshalb ist auch ein Eintrag durch ein Fluid, das sich in der Spätphase entlang der Korngrenzen bewegt, nicht auszuschließen. Der fluidbedingte Transport von Li entlang von Korngrenzen in der Festphase wird in Teng *et al.* (2006a) für Pegmatite diskutiert. Rudnick und Ionov (2007) berichten von starken Ungleichgewichten in der Li-Konzentration und den Li-Isotopenverhältnissen in Mineralen von Peridotiten durch Schmelz- oder Fluideintrag entlang von Korngrenzen. Allerdings strebt  $^7\text{Li}$  bei Klinopyroxen, der mit Cl- oder OH-haltigen Fluiden in Kontakt kommt, gegenüber  $^6\text{Li}$  bevorzugt in die Fluidphase. Dieser Prozess läuft schnell ab, ist allerdings temperaturabhängig (Wunder *et al.*, 2006) und wurde für hohe Temperaturen (500-900 °C) in Subduktionszonen beschrieben. In Meteoriten wird die komplexe Verteilung von Li durch post-magmatischen, diffusiven Austausch von Li zwischen Kristall und Grundmasse beschrieben (Beck *et al.*, 2006). Das Konzentrations-Diffusions-Profil des Olivins ist länger als das des Klinopyroxens. Das heißt, falls Li zum gleichen Zeitpunkt beginnt in die jeweilige Phase zu diffundieren, ist es im Olivin weiter transportiert worden. Nach Parkinson *et al.* (2007) ist die Li-Diffusion in Klinopyroxen schneller als im

Olivin. Unter der Annahme, dass die Diffusion in dieser Arbeit in beiden Mineralen zur selben Zeit begonnen hat, stimmen die Beobachtungen nicht überein und in diesem Falle wäre die Diffusion im Olivin schneller gewesen. Eventuell spielen aber auch hier Schnitteffekte eine Rolle, die das Profil verfälschen.

Auffällig ist auch, dass das Li-Konzentrations-Diffusionsprofil im Klinopyroxen wesentlich kürzer ist als die in derselben Proben (Mineralkorn) beobachteten Diffusionsprofile zwischen Plagioklas und Klinopyroxen (Abb. 4.97). Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass es sich nicht um die selben Prozesse handelt. Um eine bessere Aussage treffen zu können, müssten hier zusätzlich Tiefenprofile analysiert werden, um mehr Information über die Umgebung der Phasen zu erhalten. Letztlich ist auch eine Beeinflussung der Li-Isotopenverhältniss-Messung durch die Mg-Gehalte nicht auszuschliessen wie sie in Mantelolivinen von Hervig *et al.* (2006) und Bell *et al.* (2007) berichtet wurde. Messungen von Jeffcoate *et al.* (2007) hingegen zeigen ähnliche Beobachtungen in Olivin und Klinopyroxen von Peridotiten und Hawaii-Laven.



## 6. Schlussfolgerungen

Die Verteilung von Li, Be und B in den Phänokristallen der kalkalkalischen Gesteine von Nisyros zeigt neue Zusammenhänge in der Verteilung von Lithium in Plagioklas und Schmelze auf. Durch die Analyse von hochaufgelösten Ca-Li-Gehalt-Profilen mit der SIMS wurde es möglich, genauere Aussagen über eine Abhängigkeit der Verteilung von Lithium in Plagioklas zum An-Gehalt zu machen. Demnach ist der Einbau von Lithium in Plagioklas nicht, wie bislang angenommen, unabhängig vom An-Gehalt. Wahrscheinlich nimmt der Verteilungskoeffizient von hohen An-Gehalten zu niedrigen An-Gehalten zu. Allerdings wird dieser Verteilungskoeffizient sehr stark von vielen anderen physikalischen Parametern in der Magmakammer beeinflusst, so dass diese Abhängigkeit nicht in allen Li-Zonierungsprofilen sichtbar ist. Bei starkem Unterschied im An-Gehalt der Plagioklase, ist der Einbau von Lithium mit dem Ca-Gehalt der Plagioklase verknüpft. Ist dagegen die Variation des Anorthit-Gehalts gering, spielen andere Faktoren eine dominierende Rolle und die Li-Profile sind oft flach. Der dominierende Faktor, der zur Entstehung verschiedener Plagioklas-Zonierungstypen in den kalkalkalischen Magmen von Nisyros führte, waren wahrscheinlich die Temperatur, der Druck (Dekompression) und der Einfluss des Wassergehaltes in der Magmakammer. Darauf weisen die Ergebnisse der Sr-Isotopenverhältnisse und Hauptelementanalysen der Plagioklase hin. In Plagioklasen der pyroklastischen Einheiten von Nisyros (*Lower pumice* und *Upper pumice*) ist häufig eine deutliche Zunahme der Li-Gehalte zum Rand hin zu beobachten, die Hinweise auf erhöhte Li-Gehalte in der Umgebung des Plagioklases geben und die Diffusion von Lithium in den Plagioklaskristall zeigen. Die Abnahme der Li-Konzentrationen in Plagioklasen der Nikia- und Post-Caldera-Einheit hingegen deuten auf Entgasung des Magmas, Abkühlung und/oder Veränderung der Zusammensetzung der Schmelze hin. Die durch Kristallisation des Magmas produzierte Wärme, die Konvektion der Phänokristalle in der Magmakammer durch verschiedene Temperatur-Bereiche und die durch Dekompression während des Aufstiegs entweichenden volatilen Komponenten haben einen großen Einfluss auf die Verteilung des Lithium in den verschiedenen Mineralphasen. Die teilweise inversen Klinopyroxen-Muster und das Auftreten von Oxyhornblenden weisen auf stark veränderte Oxidationsbedingungen in der Magmakammer hin, welche vermutlich mit einer Veränderung des Wassergehaltes der Schmelze verbunden sind.

Anhand der hochaufgelösten Li-Ca-Profile konnte gezeigt werden, dass in Verwachsungen aus Plagioklas/Klinopyroxen und Plagioklas/Olivin Lithium im Zuge der Abkühlung vom Plagioklas in den Klinopyroxen bzw. Olivin diffundiert. Lithium diffundiert sowohl aus den Plagioklasen der Matrix als auch aus den Plagioklasphänokristallen in Klinopyroxen bzw. Olivin. Die Plagioklase fungieren also in diesem Fall als Li-Reservoir. Dieser Prozess findet wahrscheinlich relativ spät (während der Eruption oder der Ablagerung der Gesteine) statt und kann mit Hilfe von Diffusionsmodellierungen zeitlich eingegrenzt werden. Die Diffusionszeiten sind erstaunlich kurz und bewegen sich im Zeitraum von Stunden.

Aus diesen Gründen kann Lithium ein Tracer in Magmakammerprozessen sein, ist aber auf-

grund seines komplexen Verhaltens und seiner hohen Mobilität nur eingeschränkt verwendbar. Die Diffusion des Elements in der Spätphase der Eruption bzw. noch während der Abkühlung in andere Phasen macht es schwierig, genaue Bedingungen in der Magmakammer zu bestimmen. Auch postmagmatische Veränderungen durch Fluide sind nicht auszuschließen.

Magmamischung scheint nicht der dominierende Faktor in der Entwicklung der Laven von Nisyros zu sein. Die Sr-Isotopenverhältnisse spiegeln ein relativ geschlossenes System wider. In den Hauptelementen und Sr-Gehalten der Plagioklase zeichnen sich kaum chemische Veränderungen während der Kristallisation ab. Die SEE-Muster der Klinopyroxene (Eu-Anomalie) zeigen, dass die Kristallisation von Plagioklas schon früh eine dominierende Rolle eingenommen hat. Die große Variationsbreite an Zonierungsmustern in den Mineralphasen deutet auf Magmamischung hin. Dennoch sind die meisten dieser Muster auch durch Temperaturveränderung und veränderten Wassergehalt, sowie verschiedene Aufenthaltsorte der Minerale in der Magmakammer erklärbar. In den Nikia Laven und den *Post caldera dacitic-rhyolitic domes* wurde ein mafisches Magma in ein weiter differenziertes Magma gemischt, was im Falle der Nikia zum explosiven Ausbruch führte. Dies ist an mafischen Einschlüssen in diesen Gesteinen erkennbar. Allerdings war die Zeit für eine chemische Mischung der unterschiedlichen Magmen zu kurz. Der Unterschied in den Spurenelementen aller Klinopyroxene in den *Lower Andesitic Lavas* gibt Hinweise darauf, dass ein Teil der Kristalle eventuell aus einem anderen Reservoir zugeführt wurde. Dies gilt auch für die *Upper dacitic lavas*.

Weitere (experimentelle) Untersuchungen zur Verteilung von Lithium in die unterschiedlichen Mineralphasen in kalkalkalischen Magmen sind nötig, um die Faktoren, die den Einbau von Lithium in den Plagioklas steuern, besser einzugrenzen. Dabei sollte nur mit hochaufgelösten Profilen gearbeitet werden, um eine Diffusion von Lithium ausschließen zu können. Bei vertiefter Analyse von Plagioklasen in der Natur sollten (Nomarski) *Differential Interference Contrast*-Bilder hinzu gezogen werden, die eine genauere Aussage über das Wachstum des Minerals geben können. Die Analyse von Wasser in Schmelz- und Glaseinschlüssen in den Mineralphasen könnten dazu beitragen nähere Aussagen über Abkühlung- und Aufheizungsereignisse, sowie Variationen im Wassergehalt in der Magmakammer zu machen.



## Literaturverzeichnis

- Aigner-Torres M, Blundy J, Ulmer P, Pettke T (2007) Laser Ablation ICPMS study of trace element partitioning between plagioclase and basaltic melts: an experimental approach. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 153: 647–667
- Allegre C (1981) Oscillatory zoning: a pathological case of crystal growth. *Nature* 294: 223–228
- Altherr R, Kreuzer H, Lenz H, Wendt I, Haare W, Dürr S (1994) Further evidence for a late Cretaceous low-pressure/high-temperature terrane in the Cyclades, Greece. *Chemie Erde* 54: 319–328
- Altherr R, Kreuzer H, Wendt I, Lenz H, Wagner G, Keller J, Harre W, Höhndorf A (1982) A late Oligocene/early Miocene high temperature belt in the Attic-Cycladic crystalline complex (SE Pelagonian, Greece). *Geologisches Jahrbuch* E23: 97–164
- Altherr R, Okrusch M, Seidel E, Kreuzer H, Harre W, Lenz H, Wendt I, Wagner G (1979) Geochronology of high-pressure rocks on Sifnos (Cyclades, Greece). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 70: 245–255
- Altherr R, Siebel W (2002) I-type plutonism in a continental back-arc setting: Miocene granitoids and monzonites from the central Aegean Sea, Greece. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 143: 397–415
- Angelier J, Lybérís N, Le Pichon X, Barrier E, Huchon P (1982) The Tectonic Development of the Hellenic Arc and the Sea of Crete: a Synthesis. *Tectonophysics* 86: 156–196
- Annen C, Blundy J, Sparks R (2006) The Genesis of Intermediate and Silicic Magmas in Deep Crustal Hot Zones. *Journal of Petrology* 47 (3): 505–539
- Beck P, Barrat J, Chaussidon M, Gillet P, Bohn M (2004) Li isotopic variations in single pyroxenes from Northwest Africa 480 shergottite (NWA 480): a record of degassing of Martian magma? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68: 2925–2933
- Beck P, Chaussidon M, Barrat J, Gillet P, Bohn M (2006) Diffusion induced Li isotopic fractionation during the cooling of magmatic rocks: The case of pyroxene phenocrysts from nakhlite meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 4813–4825
- Bell D, Hervig R, Buseck P (2007) Li isotope studies of mantle-derived olivine by SIMS. *Goldschmidt Conference Abstracts 2007* A75
- Berlo K, Blundy J, Turner S, C H (2007) Textural and chemical variation in plagioclase phenocrysts from the 1980 eruptions of Mount St. Helens, USA. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 154: 291–308
- Berlo K, Blundy J, Turner S, Cashman K, C H, Black S (2004) Geochemical Precursors to Volcanic Activity at Mount St. Helens, USA. *Science* 306: 1167–1169

- Bindeman I, Davis A (2000) Trace element partitioning between plagioclase and melt: Investigation of dopant influence on partition behavior. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64: 2863–2878
- Bindeman I, Davis A, Drake M (1998) Ion microprobe study of plagioclase-basalt partition experiments at natural concentration levels of trace elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 1175–1193
- Blundy J, Cashman K (2005) Rapid decompression-driven crystallization recorded by melt inclusions from Mount St. Helens volcano. *Geology* 33 (10): 793–796
- Blundy J, Cashman K, Humphreys M (2006) Magma heating by decompression-driven crystallization beneath andesite volcanoes. *Nature* 443: 76–80
- Blundy J, Dalton J (2000) Experimental comparison of trace element partitioning between clinopyroxene and melt in carbonate and silicate systems, and implications for mantle metasomatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 139: 356–371
- Blundy J, Robinson J, Wood B (1998) Heavy REE are compatible in clinopyroxene on the spinel lherzolite solidus. *Earth and Planetary Science Letters* 160: 493–504
- Blundy J, Shimizu N (1991) Trace element evidence for plagioclase recycling in calc-alkaline magmas. *Earth and Planetary Science Letters* 102: 178–197
- Blundy J, Wood B (1990) Crystal-chemical controls on the partitioning of Sr and Ba between plagioclase feldspar, silicate melts, and hydrothermal solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55: 193–209
- Blundy J, Wood B (1994) Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli. *Nature* 372: 452–454
- Blundy J, Wood B (2003) Partitioning of trace elements between crystals and melts. *Earth and Planetary Science Letters* 210: 383–397
- Bottinga Y, Kudo A, Weill D (1966) Some Observations on Oscillatory Zoning and Crystallization of Magmatic Plagioclase. *The American Mineralogist* 51 (792-806)
- Bouman C, Elliott T, Vroon P (2004) Lithium inputs to subduction zones. *Chemical Geology* 212: 59–79
- Brenan J, Neroda E, Lundstrom C, Shaw H, Ryerson F, Phinney D (1998a) Behavior of boron, beryllium, and lithium during melting and crystallization: Constraints from mineral-melt partitioning experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 2129–2141
- Brenan J, Ryerson F, Shaw H (1998b) The role of aqueous fluids in the slab-to-mantle transfer of boron, beryllium, and lithium during subduction: Experiments and models. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 3337–3347
- Buettner A, Kleinhamns I, Rufer D, Hunziker J, Villa I (2005) Magma generation at the easternmost section of the Hellenic arc: Hf, Nd, Pb and Sr isotope geochemistry of Nisyros and Yali volcanoes (Greece). *Lithos* 83: 29–46

- Cabato J (2006) *Abundances of Lithium, Beryllium and Boron in Phenocrysts from Santorini Volcano (Greece): Implications on Magma Genesis and Eruption Mechanisms*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
- Caliro S, Chiodini G, Galluzzo D, Granieri D, La Rocca M, Saccoroti G, Ventura G (2004) Recent activity of Nisyros volcano (Greece) inferred from structural, geochemical and seismological data. *Bulletin of Volcanology* 67: 358–369
- Chan L, Frey F (2003) Lithium isotope geochemistry of the Hawaiian plume: Results from the Hawaii Scientific Drilling Project and Koolau Volcano. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 4: 8707
- Chan L, Leeman W, You C (2002) Lithium isotopic composition of Central American Volcanic Arc lavas: implications for modification of subarc mantle by slab-derived fluids, correction. *Chemical Geology* 182: 293–300
- Chaussidon M, Libourel G (1993) Boron partitioning in the upper mantle: an experimental and ion probe study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 5053–5062
- Coogan L, Kasemann S, Chakraborty S (2005) Rates of hydrothermal cooling of new oceanic upper crust derived from Li-geospeedometry. *Earth and Planetary Science Letters* 240: 415–424
- Couch S, Sparks R, Carroll M (2001) Mineral disequilibrium in lavas explained by convective self-mixing in open magma chambers. *Nature* 411: 1037–1039
- Crank J (1975) *The Mathematics of Diffusion*. Oxford Science
- Davidson J, Tepley III FJ, Palacz Z, Meffan-Main S (2001) Magma recharge, contamination and residence times revealed by in situ laser ablation isotopic analysis of feldspar in volcanic rocks. *Earth and Planetary Science Letters* 184: 427–442
- Davidson JP, Morgan D, Charlier L (2007) Isotopic Microsampling of Magmatic Rocks. *Elements* 3 (4): 253–259
- Davidson JP, Tepley III FJ (1997) Recharge in Volcanic Systems: Evidence from Isotope Profiles of Phenocrysts. *Science* 275: 826–829
- Davis E (1968) Zur Geologie und Petrologie der Insel Nisyros und Jali (Dodekanes). *Geologische Rundschau* 57: 811–821
- Di Paola G (1974) Volcanology and Petrology of Nisyros Island (Dodecanese, Greece). *Bulletin of Volcanology* 38 (944–987)
- Dostal J, Dupuy C, Carron J, Dekerneizon M, Maury R (1983) Partition-Coefficients of Trace-Elements - Application to Volcanic-Rocks of St-Vincent. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47: 525–533
- Dunn T, Sen C (1994) Mineral/Matrix Partition-Coefficients for Ortho-Pyroxene, Plagioclase, and Olivine in Basaltic to Andesitic Systems - a Combined Analytical and Experimental-Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58: 717–733
- Dürr S (1986) *Geologie von Griechenland*, Kap. Das Attisch-Kykladische Kristallin. Gebrüder Bornträger

- Dürr S, Altherr R, Keller J, Okrusch M, Seidel E (1978) *Inter-union Commission on Geodynamics Scientific Report*, Kap. The median Aegean crystalline belt: stratigraphy, structure, metamorphism, magmatism, Alps, Appennines, Hellenides. Schweizerbart'sche Verlag
- Evensen J, London D (2002) Experimental silicate mineral/melt partition coefficients for beryllium and the crustal Be cycle from migmatite to pegmatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 2239–2265
- Folch A, Martí J (1998) The generation of overpressure in felsic magma chambers by replenishment. *Earth and Planetary Science Letters* 163: 301–314
- Francalanci L, Varekamp J, Vougioukalakis G, Defant M, Innocenti F, Manetti P (1995) Crystal retention, fractionation and crustal assimilation in a convecting magma chamber, Nisyros Volcano, Greece. *Bulletin of Volcanology* 56: 601–620
- Francalanci L, Varekamp J, Vougioukalakis G, Innocenti F, Manetti P (2006) Is there a compositional gap at Nisyros volcano? A Comment on: Magma generation at the easternmost section of the Hellenic arc: Hf, Nd, Pb and Sr isotope geochemistry of Nisyros and Yali volcanoes (Greece) [Lithos 83 (2005) 29–461]. *Lithos* 95: 458–461
- Fytikas M, Innocenti F, Manetti P, Mazzuoli R, Peccerillo A, Villari L (1984) *The Geological Evolution of the Eastern Mediterranean*, Kap. Tertiary to Quaternary evolution of volcanism in the Aegean region. 687–699, Geol. Soc. London Spec. Publ. 17
- Gaetani G, Kent A, Grove T, Hutcheon I, Stolper E (2003) Mineral/melt partitioning of trace elements during hydrous peridotite partial melting. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 145: 391–405
- Giletti B (1994) *Feldspars and Their Reactions*, Kap. Isotopic Equilibrium/disequilibrium and Diffusion Kinetics in Feldspars, 351–382. Kluwer Academic
- Giletti B, Casserly J (1994) Sr diffusion in plagioclase feldspars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58: 3785–3793
- Giletti B, Shanahan T (1997) Alkali diffusion in plagioclase feldspar. *Chemical Geology* 139: 3–20
- Ginibre C, Kronz A, Wörner G (2002a) High-resolution quantitative imaging of plagioclase composition using accumulated backscattered electron images: new constraints on oscillatory zoning. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 142: 436–448
- Ginibre C, Wörner G (2007) Variable parent magmas and recharge regimes of the Paríacota magma system (N. Chile) revealed by Fe, Mg and Sr zoning in plagioclase. *Lithos* 98: 118–140
- Ginibre C, Wörner G, Kronz A (2002b) Minor- and trace-element zoning in plagioclase: implications for magma chamber processes at Paríacota volcano, northern Chile. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 143: 300–315
- Ginibre C, Wörner G, Kronz A (2007) Crystal Zoning as an Archive for Magma Evolution. *Elements* 3 (4): 261–266
- Gorceix M (1873a) Sur l'éruption boueuse de Nisyros. *Comptes Rendus Des Séances De L'Académie des Sciences* Juillet–Décembre: 1474–1477

- Gorceix M (1873b) Sur l'état du volcano de Nisyros au mois de mars 1873. *Comptes Rendus Des Séances De L'Académie des Sciences* Juillet-Décembre: 597–601
- Gorceix M (1874a) Phénomènes volcanique de Nisyros. *Comptes Rendus Des Séances De L'Académie des Sciences* Janvier-Juin: 444–446
- Gorceix M (1874b) Sur l'étude des fumerolles de Nisyros et de quelquesuns des produits de l'éruption de 1873. *Comptes Rendus Des Séances De L'Académie des Sciences* Janvier-Juin: 1309–1311
- Grant K, Wood B (2006) Trace element substitution mechanisms in olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (Suppl): A212
- Grant K, Wood B (2007) Lithium incorporation in olivine. *Goldschmidt Conference Abstracts 2007* A351
- Grew E, Anovitz L (Hg.) (2002) *Boron Mineralogy, Petrology and Geochemistry*. Mineralogical Society of America, Geochemical Society
- Haase C, Chadam J, Feinn D, Ortoleva P (1980) Oscillatory zoning in plagioclase feldspar. *Science* 209 (272-274)
- Hammer J, Rutherford M (2002) An experimental study of the kinetics of decompression-induced crystallization in silic melt. *Journal of Geophysical Research* 107 (B1): 1–24
- Hart S, Dunn T (1993) Experimental cpx/melt partitioning of 24 trace elements. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 113: 1–8
- Hattori K, Hiroaki S (1996) Magma evolution recorded in plagioclase zoning in 1991 Pinatubo eruption products. *American Mineralogist* 81: 982–994
- Hawthorne F, Huminicki D (2002) *The Crystal Chemistry of Beryllium*, Bd. 50 von *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Kap. 9, 333–398. The Mineralogical Society of America
- Hepp S (2003) *Amphibolite als Dokumente orogener Prozesse - eine Fallstudie aus dem Schwarzwald (Mitteleuropäische Varisziden)*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
- Herd C, Treiman A, McKay G, Shearer C (2005) Light lithophile elements in martian basalts: evaluating the evidence for magmatic water degassing. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69: 2431–2440
- Hervig R (2002) *Analyses of Geological Materials for Boron by Secondary Ion Mass Spectrometry*, Bd. 33 von *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 798–803. Mineralogical Society of America, Geochemical Society, 2. Aufl.
- Hervig R, Williams L, Bell D (2006) SIMS Microanalyses of Li and B Isotopes: Quantification and Applications to the Earth's Crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (18 Supplement1): A248
- Hill E, Wood B, Blundy J (2000) The effect of Ca-Tschermaks component on trace element partitioning between clinopyroxen and silicate melt. *Lithos* 53: 203–215

- Horn I, Hinton RW, Jackson SE, Longerich HP (1997) Ultra-Trace Element Analysis of NIST SRM 616 and 614 using Laser Ablation Microprobe-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LAM-ICP-MS): a Comparison with Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS). *Geostandards Newsletter* 21: 191–203
- Huh Y, Chan J LH nad Edmond (2001) Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River. *Earth and Planetary Science Letters* 194: 189–199
- Humphreys M, Blundy J, Sparks R (2006) Magma Evolution and Open-System Processes at Shiveluch Volcano: Insights from Phenocryst Zoning. *Journal of Petrology* 47 (12): 2303–2334
- Hunziker J, Marini L (Hg.) (2005) *The Geology, Geochemistry and Evolution of Nisyros Volcano (Greece), Implications for the Volcanic Hazards*, Bd. 44. Mémoires de Géologie (Lausanne)
- Jackson J (1994) Active Tectonics of the Aegean Region. *Annual Reviews, Earth Planet Sci* 22: 239–71
- Jambon A, Semet M (1978) Lithium diffusion in silicate glasses of albite, orthoclase, and obsidian composition: an ion-microprobe determination. *Earth and Planetary Science Letters* 37: 445–450
- Jeffcoate A, T E, Kasemann S, Ionov D, Cooper K, Brooker R (2007) Li isotope fractionation in peridotites and mafic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 202–218
- Jeffries T, Perkins W, Pearce N (1995) Measurements of trace elements in basalts and their phenocrysts by laser probe microanalysis inductively coupled plasma mass spectrometry (LPMA-ICP-MS). *Chemical Geology* 121: 131–144
- Jochum K, Willbold M, Raczek I, Stoll B, Herwig K (2005) Chemical Characterisation of the USGS Reference Glasses GSA-1G, GSC-1G, GSD-1G, GSE-1G, BCR-2G, BHVO-2G and BIR-1G Using EPMA, ID-TIMS, ID-ICP-MS and LA-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 29: 285–302
- Johnson M, Plank T (1999) Dehydration and melting experiments constrain the fate of subducted sediments. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 1
- Kaliwoda M (2005) *Mantel-Xenolithe des Harrat Uwayrid (Saudi-Arabien): Archieve der stofflichen und thermischen Entwicklung des lithosphärischen Erdmantels im Bereich eines passiven Kontinentalrandes*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
- Kasemann SA, Meixner A, Rocholl A, Vennemann T, Rosner M, Schmitt AK, Wiedenbeck M (2001) Boron and oxygen isotopic composition of certified reference materials NIST SRM610/612 and reference materials JB-2 and JR-2. *Geostandard Newsletters - The Journal for Geostandards and Geoanalysis* 25: 405–416
- Keller J (1971) The major volcanic events in recent eastern mediterranean volcanism and their bearing on the problem of Santorini ash layers. In: *Acta Ist sci congr Volcan Thera, Athen*
- Keller J (1982) *Andesites*, Kap. Mediterranean island arcs. 307-325, Wiley, J. and Sons
- Keller J, Rehren TH, Stadlbauer E (1989) Explosive Volcanism in the Hellenic Arc: a Summary and Review. *Thera and the Agean World* 3: 13–26

- Klemme S, Blundy J, Wood B (2002) Experimental constraints on major and trace element partitioning during partial melting of eclogite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 3109–3123
- Kosals Y, Nedashkovskiy P, Petrov L, Serykh V (1973) Beryllium Distribution in Granitoid Plagioklasse. *Trans from Geokhimiya* 7: 998–1013
- Kravuchuk I, Chernysheva I, Urosov S (1981) Element distribution between plagioclase and ground-mass as an indicator for crystallization conditions of the basalts in the southern vent of Tolbachik. *Geochemistry International* 17: 18–24
- Landi P, Métrich N, Bertagnini A, Mauro R (2004) Dynamics of magma mixing and degassing recorded in plagioclase at Stromboli (Aeolian Archipelago, Italy). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 147 (213–227)
- Limburg E, Varekamp J (1991) Young pumice deposits on Nisyros, Greece. *Bulletin of Volcanology* 54: 68–77
- Lundgaard K, Tegner C (2004) Partitioning of ferric and ferrous iron between plagioclase and silicate melt. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 147: 470–483
- Lynton S, Walker R, Candela P (2005) Lithium isotopes in the system Qz-Ms-fluid: An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69: 3337–3347
- Makris J (1984) Properties and state of the crust and upper mantle of the eastern Mediterranean Sea deduced from geophysical data. *Marine Geology* 55: 345–361
- Marks M, Rudnick RL, McCammon C, Vennemann T, Markl G (2007) Kinetic Li Isotopic Fractionation in the Alkaline Plutonic Ilímaussaq Complex, South Greenland. *Goldschmidt Conference Abstracts 2007* A623
- Marschall H (2005) *Lithium, Beryllium and Boron in High-Pressure Metamorphic Rocks from Syros (Greece)*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
- Marschall H, Ludwig T (2004) The low-Boron contest: minimising surface contamination and analysing boron concentrations at the ng/g level by secondary ion mass spectrometry. *Mineralogy and Petrology* 81: 265–278
- Martelli A (1917) Il gruppo eruttivo di Nisiro nel mare Egeo. *Mem Soc Ital Sc detta dei XL Ser3a, T XX*
- Matsui Y, Onuma N, Nagasawa H, Higuchi H, Banno S (1977) Crystal structure control in trace element partition between crystal and magma. *Bull Soc Franc Mineral Crystal* 100: 315–324
- McDade P, Blundy J, Wood B (2003) Trace element partitioning on the Tinaquillo Lherzolite solidus at 1.5 GPa. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 139: 129–147
- McKenzie D (1972) Active tectonics of the Mediterranean region. *Geophys J R astr Soc* 30: 109–185
- Moran A, Sisson V, Leeman W (1992) Boron depletion during progressive metamorphism: implications for subduction processes. *Earth and Planetary Science Letters* 111: 331–349



- Morgan D, Jerram D, Chertkoff D, Davidson JP, Pearson D, Kronz A, Nowell G (2007) Combining CSD and isotopic microanalysis: magma supply and mixing processes at Stromboli volcano, Aeolian Islands, Italy. *Earth and Planetary Science Letters* 260: 419–431
- Mungall J, Dingwell D, Chaussidon M (1999) Chemical diffusivities of 18 trace elements in granitoid melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 2599–2610
- Nagasawa H, Schnetzler C (1971) Partitioning of rare Earth, alkali, and alkaline Earth elements between phenocrysts and acidic igneous magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 35: 953–968
- Nelson S, Montana A (1992) Sieve-textured plagioclase in volcanic rocks produced by rapid decompression. *American Mineralogist* 77: 1242–1249
- Nikogosian I, Sobolev A (1997) Ion-microprobe analysis of melt inclusions in olivine: experience in estimating the olivine-melt partition coefficients of trace elements. *Geochemistry International* 35: 119–126
- Nishio Y, Nakai S, Kogiso T, Barszczus H (2004) Lithium isotopic composition of HIMU oceanic island basalts in the Polynesian region: implications for the origin of HIMU component. *Geochimica et Cosmochimica Acta* in Druck
- Ottolini L, Bottazzi P, Vannucci R (1993) Quantification of Lithium, Beryllium and Boron in silicates by Secondary Ion Mass Spectrometry using conventional energy filtering. *Analytical Chemistry* 65: 1960–1968
- Ottolini L, Fèvre Le B, Vannucci R (2004) Direct assessment of mantle boron and lithium contents and distribution by SIMS analyses of peridotite minerals. *Earth and Planetary Science Letters* 228: 19–36
- Palmer M, London D, Morgan G, Babb H (1992) Experimental determination of fractionation of  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  between tourmaline and aqueous vapor: A temperature- and pressure-dependent isotopic system. *Chemical Geology* 101: 123–129
- Palmer M, Sihart G (2002) *Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, Kap. Boron isotope geochemistry: an overview. The Mineralogical Society of America
- Papadopoulos G (1984) Seismic Properties in the Eastern Part of the South Aegean Volcanic Arc. *Bull Volcanol* 47: 143–152
- Papadopoulos G, Sachpazi M, Panopoulou G, Stavrakakis G (1998) The volcanoseismic crisis of 1996–97 in Nisyros, SE Aegean Sea, Greece. *Terra Nova* 10: 151–154
- Paquin J (2001) *Spurenelementverteilungen in orogenen Granat-Peridotiten und Granat-Olivin-Websteriten als Indikator ihrer geochemischen und metamorphen Entwicklung*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
- Paquin J, Altherr R (2002) Subduction-related lithium metasomatism during exhumation of the Alpe Arami ultrahigh-pressure garnet peridotite (Central Alps, Switzerland). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 143: 623–640

- Paquin J, Altherr R, Ludwig T (2004) Li-Be-B systematics in the ultrahigh-pressure garnet peridotite from Alpe Arami (Central Swiss Alps): implications for slab-to-mantle transfer. *Earth and Planetary Science Letters* 218: 507–519
- Parkinson I, Hammond S, James R, Rogers N (2007) High-temperature lithium isotope fractionation: Insights from lithium isotope diffusion in magmatic systems. *Earth and Planetary Science Letters* 257: 609–621
- Pearce N, Perkins W, Westgate J, Gorton M, Jackson S, Neal C, Chenery S (1997) A compilation of new and published major and trace elements data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards Newsletter* 21: 115–144
- Pearce T (1994) *Feldspars and Their Reactions*, Kap. Recent Work on Oscillatory Zoning in Plagioclase. Kluwer Academic
- Pichler H, Schmitt-Riegraf C (1987) *Gesteinsbildende Minerale im Dünnschliff*. Enke Verlag
- Rankenburg K (2000) *Megacrysts in Volcanic Rocks of the Cameroon Volcanic Chain - Constraints of Magma Genesis and Contamination*. Dissertation, Johann-Wolfgang-Goethe University Frankfurt
- Rehren TH (1988) *Geochemie und Petrologie von Nisyros*. Dissertation, Albert-Ludwig-Universität Freiburg
- Richter F, Davis A, DePaolo D, Watson E (2003) Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67: 3905–3923
- Robertson A, Dixon J (1984) *The Geological Evolution of the Eastern Mediterranean*, Bd. 17, Kap. Aspects of the geological evolution of the Eastern Mediterranean. Geol. Soc. London Spec. Publ. 17
- Rudnick RL, Ionov D (2007) Lithium elemental and isotopic disequilibrium in minerals from peridotite xenoliths from far-east Russia: Product of recent melt/fluid-rock reaction. *Earth and Planetary Science Letters* 256: 278–293
- Ruprecht P, Wörner G (2007) Variable regimes in magma systems documented in plagioclase zoning patterns: El Misti stratovolcano and Andahuasi monogenetic cones. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 165: 142–162
- Rutherford M, Devine J (2003) Magmatic Conditions and Magma Ascent as Indicated by Hornblende Phase Equilibria and Reactions in the 1995-2002 Soufrière Hills Magma. *Journal of Petrology* 44 (8): 1433–1454
- Ryan J (1989) *The systematics of lithium, beryllium, and boron in young volcanic rocks*. Dissertation, Columbia University New York
- Ryan J, Leeman W, Morris J, Langmuir C (1996) The boron systematics of intraplate lavas: Implications for crust and mantle evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60: 415–422
- Ryan JG (2002) *Trace-Element Systematics of Beryllium in Terrestrial Materials*, Bd. 50 von *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Kap. 3, 121–141. The Mineralogical Society of America

- Ryan JG, Langmuir CH (1987) The systematics of lithium abundances in young volcanic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51: 1727–1741
- Sachpazi M, Kontoes C, Voulgaris N, Laigle M, Vougioukalakis G, Sikioti O, Stavrakakis G, Baskoutas J, Kalogeras J, Lepine J (2002) Seismological and SAR signature of unrest at Nisyros caldera, Greece. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 116: 19–33
- Sanchez-Valle C, Reynard B, Daniel I, Lecuyer C, Martinez I, Chervin J (2005) Boron isotope fractionation between minerals and fluids: new insights from in situ high pressure–high temperature vibrational spectroscopic data. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69: 4301–4313
- Seitz HM (1973) Boron mapping and partitioning in synthetic and natural systems: crystal-melt assemblages, garnet lherzolite, and chondrites. *Carnegie Inst Wash Yearbook* 72: 588–592
- Seymour St K, Lalonde A (1991) Monitoring oxygen fugacity conditions in pre-, syn- and postcaldera magma chamber of Nisyros volcano, Aegean island arc, Greece. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 46: 231–240
- Seymour St K, Vlassopoulos D (1989) The potential for future explosive volcanism associated with dome growth at Nisyros, Aegean Volcanic Arc, Greece. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 37: 351–364
- Seymour St K, Vlassopoulos D (1992) Magma mixing at Nisyros volcano, as inferred from incompatible trace-element systematics. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 50: 273–299
- Shannon R (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr A* 32: 751–767
- Sibley D, Vogel T, Walker B, Byerly G (1976) The origin of oscillatory zoning in plagioclase: A diffusion and growth controlled model. *American Journal of Science* 276: 275–284
- Singer B, Dungan M, Layne G (1995) Textures and Sr, Ba, Mg, Fe, K and Ti compositional profiles in volcanic plagioclase: Clues to the dynamic of calc-alkaline magma chambers. *American Mineralogist* 80: 776–798
- Spakman W, Wortel M, Vlaar N (1988) The Hellenic subduction zone: a tomographic image and its geodynamic implications. *Geophys Res Lett* 15: 60–63
- Stewart M, Pearce T (2004) Sieve-textured plagioclase in dacitic magma: Interference imaging results. *American Mineralogist* 89: 348–351
- Sun S, McDonough W (1989) *Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition*. Blackwell Scientific
- Teng FZ, McDonough W, Rudnick RL, Walker R (2006a) Diffusion-driven extreme lithium isotopic fractionation in country rocks of the Tin Mountain pegmatite. *Earth and Planetary Science Letters* 243: 701–710
- Teng FZ, McDonough W, Rudnick RL, Walker R, Sirbescu ML (2006b) Lithium isotopic systematics of granites and pegmatites from the Black Hills, South Dakota. *American Mineralogist* 91: 1488–1498

- Tepley III FJ, Davidson JP, Tilling R, Arth J (2000) Magma Mixing, Recharge and Eruption Histories Recorded in Plagioclase Phenocrysts from El Chichón Volcano, Mexico. *Journal of Petrology* 41: 1397–1411
- Tiepolo M, Zanetti A, Foley S, Oberti R, Vannucii R (2004) Light lithophile (Li, Be and B) and volatile (H<sub>2</sub>O, F, Cl) elements. Mineral/liquid and mineral/mineral partitioning at upper mantle conditions. *EMPG-X Symposium Abstracts/ Lithos* 73: S111
- Tomascak P, Widom E, Benton L, Goldstein S, Ryan J (2002) The control of lithium budgets in island arcs. *Earth and Planetary Science Letters* 196: 227–238
- Tomascak PB (2004) *Geochemistry of non-traditional stable isotopes*, Bd. 55, Kap. Developments in the Understanding and Application of Lithium Isotopes in the Earth and Planetary Science, 153–189. Mineralogical Society of America, Geochemical Society
- Tomascak PB, Tera F, Helz T, Walker R (1999) The absence of lithium isotope fractionation during basalt differentiation: New measurements by multicollector sector ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 907–910
- Tonarini S, Pennisi M, Adorni-Braccesi A, Dini A, Ferrara G, Gonfiantini R, Wiedenbeck M, Gröning M (2003) Intercomparison of boron isotope and concentration measurements. Part I: Selection, preparation and homogeneity tests of the intercomparison materials. *Geostandards Newsletter* 27: 21–39
- Van Westrenen W, Blundy J, Wood B (1999) Crystal-chemical controls on trace element partitioning between garnet and anhydrous silicate melt. *American Mineralogist* 84: 838–847
- Van Westrenen W, Blundy J, Wood B (2000) Effect of Fe<sup>2+</sup> on garnet-melt trace element partitioning: experiments in FCMA5 and quantification of crystal-chemical controls in natural systems. *Lithos* 53: 189–201
- Vanderkluysen L, Volentik A, Principe C, Hunziker J, Hernandez J (2005) *The Geology, Geochemistry and Evolution of Nisyros Volcano (Greece), Implications for the Volcanic Hazards*, Kap. Nisyros' volcanic evolution: the growth the of strato-volcano. 44, Mémoires de Géologie (Lausanne)
- Volentik A, Vanderkluysen L, Principe C (2002) Stratigraphy of the Caldera walls of Nisyros volcano, Greece. *Eclogae geol Helv* 95: 223–235
- Vougioukalakis G (1989) Geological map of Nisyros Island. *IGME* 1:25.000
- Vougioukalakis G (1998) *blaue Vulkane: Nisyros*. Regionaler Rat der Insel Nisyros (mit geologischer Karte)
- Webster J, Holloway J, Hervig R (1989) Partitioning of lithophile trace elements between H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> fluids and topaz rhyolite melt. *Economic Geology* 84: 116–134
- Woodland A, Seitz HM, Altherr R, Marshall H, Olker B, Ludwig T (2002) Li Abundances in Eclogite Minerals: A clue to a crustal or mantle origin? *Contributions to Mineralogy and Petrology* 143: 587–601

- Wunder B, Meixner A, Romer R, Heinrich W (2006) Temperature-dependent isotopic fractionation of lithium between clinopyroxene and high-pressure hydrous fluid. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 151: 112–120
- Wunder B, Meixner A, Romer RL, Wirth R, Heinrich W (2005) The geochemical cycle of boron: Constraints from boron isotope partitioning experiments between mica and fluid. *Lithos* 84: 206–216
- Wyers P, Barton M (1989) Polybaric Evolution of Calc-alkaline Magmas from Nisyros, Southeastern Hellenic Arc, Greece. *Journal of Petrology* 30: 1–37
- Yurimoto H, Sueno S (1984) Anion and cation partitioning between olivine, plagioclase phenocrysts and the host magma; a new application of ion microprobe study. *Geochemical Journal* 18: 85–94
- Zellmer G, Turner S (2006) Arc dacite genesis pathways: Evidence from mafic enclaves and their hosts in Aegean lavas. *Lithos* 95: 346–362

## Danksagung

Es gibt viele Mitmenschen, denen ich gerne danken möchte (ohne sie wäre diese Arbeit niemals entstanden):

Zunächst möchte ich mich bei Prof. Rainer Altherr bedanken, der mir diese Arbeit ermöglichte und mir alle Freiheiten der Umsetzung gelassen hat. Vielen Dank an Prof. Alan Woodland, der sich bereit erklärt hat, als Zweitgutachter aufzutreten.

Vielen tausend Dank an Thomas Ludwig! Für einfach alles: Betreuung an der SIMS und allen Fragen rund um Daten, Diffusion und EDV sowie Unterstützung in Latex (sonst könnte keiner diese Arbeit lesen), Diskussionsfreude, Motivation und Reparaturen aller Art.

Bei Hans-Peter Meyer möchte ich mich für die Betreuung an der Mikrosonde bedanken sowie die Einführung in die Geheimnisse der Formelberechnung von Mineralen. Weiterhin danke ich Ilse Glass für Unterstützung am REM und der Dünnschliffwerkstatt Ilona Fin und Oliver Wienand für zahllose Schliffe und das An-, Ab- und Umpolieren.

Vielen Dank an alle Mitarbeiter des Frankfurter Instituts und das immer wieder warme “Willkommen”. Im besonderen Yann Lahaye, der für mich einen harten Kampf an der LA-ICP-MS und MC-LA-ICP-MS ausgefochten hat, sowie Stefan Weyer für die Hilfe bei der Bestimmung der Sr-Isotopie.

Thomas Zack, möchte ich für die fast wöchentlichen Paperfütterungen und seine Motivation danken. Jens Hopp danke ich fürs Korrektur lesen und seine Begeisterung.

Danke an: Thomas Angerer für Hilfe in letzter Minute! Sonja Pabst für Spaß und Beistand bei Exkursionen, Kursen, Konferenzen und an der Uni! Meiner Zimmernachbarin Emily Zack fürs Zuhören! Joan Cabato für ihre Fröhlichkeit und Unterstützung! Margaret fürs Tanzen, wenn ich keine Lust mehr hatte! Sandra Panienka für die Latex Einführung! Ralf Engelmann fürs Proben schleppen! Meinen anderen Mitdoktoranden, vielen Dank für aufbauende Worte und lustige Stunden: Fabio, Francis, Jorham, Christian, Rosario, Eva, Rike und alle die ich vergessen habe.

Ein dickes Danke auch an all’ meine Freunde, die an mich gedacht haben, mir in der heißen Phase Päckchen, Briefe, SMS, Skype-Nachrichten und “Tschakkas” geschickt haben: Annette Dorn (meiner Leidensschwester), Heike Stephan (meiner Semi-Lektorin, tut mir leid, ich werde es nie lernen ;).), Thomas Sperber (Mr. Positiv), Claudia Sander, Miriam Hartlaub, Leonie Henrici, Carina Knoll, Felis.

Mein herzlichster Dank geht an meine Eltern und Geschwister, die zwar meinten, ich müsse das nicht tun, aber auch nie einen Zweifel daran gelassen haben, dass ich es kann!

Danke Carsten!!!!!!





**A. Die Konzentration von Li-, Be-, B-, Fe- und An-Gehalten  
aller Plagioklasprofile**

## A. Die Konzentration von Li-, Be-, B- und An-Gehalten aller Plagioklasprofile

Probennummer	Serie	Zonierungstyp	An-Gehalt	Li-Gehalt	Be	B	Fe
NIS 01-PI1	LAL	1	64 - 85	3.5 - 5.8	0.12 - 0.20	0.12 - 0.56	0.02 - 0.039
NIS 01-PI2	LAL	1	71 - 85	3.7 - 4.8	0.15 - 0.19	0.08 - 0.37	0.02 - 0.036
NIS 01-PI3	LAL	1	65 - 85	2.6 - 5.7	0.12 - 0.19	0.25 - 0.61	0.02 - 0.034
NIS 01-PI4	LAL	1	68 - 85	2.0 - 4.4	0.12 - 0.25	0.07 - 1.32	0.02 - 0.033
NIS 04-PI1	LDL	4c	57 - 76	6.0 - 10.0	0.33 - 0.48	0.15 - 0.53	0.018 - 0.029
NIS 04-PI2	LDL	1	55 - 88	3.0 - 9.0	0.16 - 0.63	0.08 - 1.02	0.018 - 0.033
NIS 04-PI3a	LDL	3a - 3b	59 - 92	2.4 - 10.8	0.11 - 0.36	0.06 - 0.18 (0.6)	0.014 - 0.033
NIS 04-PI3b	LDL	3a - 3b	57 - 92	3.0 - 11.0	0.12 - 0.40	0.09 - 0.16 (0.44)	0.016 - 0.036
NIS 04-PI4	LDL	3a - 3b	55 - 86	3.7 - 9.5	0.22 - 0.35	0.13 - 0.27	0.017 - 0.029
NIS 04-PI6	LDL	3c - 4a/c	47 - 73	8.2 - 14.5	0.31 - 0.55	0.15 - 0.36	0.017 - 0.031
NIS 07-PI1	MAL	1 (Kern) - 2b (Rand)	60 - 82	3.5 - 10.7	0.23 - 0.61	0.13 - 0.21 (5.5)	0.016 - 0.029
NIS 07-PI2	MAL	1 (Kern) - 2b (Rand)	61 - 87	3.6 - 7.5	0.18 - 0.32	0.18 - 0.56	0.016 - 0.034
NIS 07-PI3a	MAL	1 (Kern) - 2b (Rand)	67 - 84	3.5 - 9.1	0.21 - 0.28	0.13 - 0.57	0.017 - 0.025
NIS 07-PI3b	MAL	2b (Kern) - 1 (Rand)	62 - 85	4.9 - 7.8	0.21 - 0.63	0.11 - 0.32 (7.6)	0.016 - 0.028
NIS 07-PI4a	MAL	2a	53 - 78	4.9 - 10.4	0.27 - 0.46	0.14 - 1.13 (2.4)	0.020 - 0.039
NIS 07-PI4b	MAL	2a	63 - 78	7.0 - 10.4	0.28 - 0.46	0.14 - 0.55 (2.4)	0.019 - 0.025
NIS 07-PI5	MAL	3a - 3b - 2b	55 - 84	4.1 - 10.1	0.18 - 0.45	0.13 - 0.39 (1.7)	0.018 - 0.036
NIS 07-PI6	MAL	4a	65 - 89	3.2 - 7.6	0.13 - 0.42	0.07 - 0.85 (6.1)	0.015 - 0.029
NIS 11-PI1	MRL	(1-) 2b	50 - 69	13.0 - 14.0	0.66 - 0.76	0.48 - 6.82	0.021 - 0.030
NIS 11-PI2a	MRL	1 + 3b	34 - 49	13.0 - 19.3	1.01 - 1.70	0.03 - 14.90	0.007 - 0.018
NIS 11-PI2b	MRL	2 + 3b	33 - 49	16.1 - 18.4	1.60 - 1.83	0.31 - 3.61	0.008 - 0.023
NIS 11-PI3	MRL	2a	37 - 47	9.6 - 18.2	1.46 - 1.76	0.37 - 14.88	0.009 - 0.017
NIS 11-PI5a	MRL	2b - 3b	34 - 63	13.2 - 18.9	0.80 - 1.86	0.15 - 4.93	0.006 - 0.016
NIS 11-PI5b	MRL	2b - 3b	35 - 53	10.4 - 18.5	0.81 - 1.51	0.19 - 12.64	0.007 - 0.016
NIS 11-PI7a	MRL	3b - 3c	41 - 77	12.7 - 21.1	0.66 - 1.59	0.44 - 5.49	0.010 - 0.023
NIS 11-PI7b	MRL	3b - 3c	34 - 79	7.9 - 21.1	0.35 - 1.69	0.41 - 13.52	0.001 - 0.020
NIS 12-PI1	UAL	2b	70 - 83	2.0 - 6.0	0.21 - 0.37 (0.81)	0.16 - 10.62	0.016 - 0.026
NIS 12-PI2	UAL	2b	72 - 86	0.2 - 5.0	0.19 - 0.43	0.22 - 5.32	0.018 - 0.028
NIS 12-PI3	UAL	2b	67 - 82	0.2 - 9.0	0.18 - 0.60	0.14 - 3.61	0.017 - 0.027
NIS 12-PI4	UAL	2b	78 - 88	0.2 - 7.0	0.18 - 0.23	0.09 - 0.17	0.016 - 0.026
NIS 12-PI5	UAL	2b	51 - 64	1 - 6	0.36 - 0.53	0.26 - 2.43	0.019 - 0.038
NIS 12-PI6	UAL	2b	46 - 61	3 - 13	0.70 - 0.86	0.34 - 0.52	0.015 - 0.024
NIS 14-PI1a	UAL	1 - 2b	67 - 78	14 - 15	0.36 - 0.50	0.19 - 0.58	0.020 - 0.025
NIS 14-PI1b	UAL	1	62 - 78	13 - 17	0.34 - 0.42	0.18 - 0.29	0.019 - 0.030
NIS 14-PI2	UAL	4b	23 - 62	14 - 31	0.80 - 1.91	0.16 - 12.49	0.006 - 0.033
NIS 14-PI3	UAL	1 - 2b	60 - 79	12 - 18	0.32 - 0.43	0.13 - 0.97	0.019 - 0.027
NIS 14-PI5	UAL	2b	54 - 70	14 - 27	0.42 - 0.71	0.21 - 4.36	0.019 - 0.029
NIS 14-PI6	UAL	1 - 2a	66 - 77	12 - 14	0.33 - 0.43	0.17 - 0.27	0.017 - 0.026
NIS 15-PI1	UAL	2b	70 - 84	4 - 6	0.18 - 0.80	0.11 - 8.50	0.018 - 0.027
NIS 15-PI2	UAL	2b	79 - 88	5 - 7	0.18 - 0.24	0.08 - 0.48	0.017 - 0.034
NIS 15-PI3	UAL	2a/b - 1	52 - 90	3 - 4	0.14 - 0.26	0.08 - 0.34	0.015 - 0.037
NIS 15-PI5	UAL	2a - b	67 - 87	3 - 7	0.16 - 0.24	0.10 - 1.06	0.015 - 0.029
NIS 15-PI6	UAL	2a - b	77 - 85	3 - 7	0.21 - 0.52	0.11 - 3.64	0.016 - 0.025
NIS 18-PI2	UDL	1 - 2b	34 - 54	14 - 19	0.75 - 1.86	0.41 - 0.69	0.008 - 0.016
NIS 18-PI3	UDL	3b	33 - 77	10 - 20	0.43 - 1.40	0.30 - 2.28	0.011 - 0.024
NIS 18-PI5	UDL	3b	37 - 67	13 - 19	0.78 - 1.30	0.47 - 1.04 (8.7)	0.010 - 0.020
NIS 18-PI7	UDL	3b	34 - 88	6 - 19	0.53 - 1.47	0.42 - 1.09	0.010 - 0.018
NIS 18-PI8	UDL	3b	35 - 67	12 - 18	0.82 - 1.50	0.40 - 0.96 (6.78)	0.010 - 0.021
NIS 19-PI1	UDL	3a - 2b	38 - 61	13 - 21	0.73 - 1.48	0.09 - 0.49	0.011 - 0.019
NIS 19-PI2	UDL	2a	50 - 54	15 - 17	0.85 - 0.92	0.30 - 0.39	0.014 - 0.019
NIS 19-PI3	UDL	2b	30 - 47	16 - 19	0.96 - 1.69	0.42 - 0.82	0.009 - 0.019
NIS 19-PI4	UDL	2b	33 - 43	10 - 21	1.17 - 1.50	0.46 - 1.92	0.011 - 0.020
NIS 19-PI5b	UDL	2b	33 - 49	10 - 19	0.93 - 1.40	0.43 - 0.51 (1.35)	0.011 - 0.018
NIS 19-PI6	UDL	3	33 - 57	11 - 19	0.99 - 1.58	0.44 - 1.20 (19.91)	0.011 - 0.022
NIS 21-PI2	LP	2a	29 - 40	10 - 12	1.39 - 1.88	0.40 - 0.61	0.007 - 0.015
NIS 21-PI3	LP	2a	29 - 37	11 - 19	1.36 - 1.73	0.36 - 1.20	0.007 - 0.015
NIS 21-PI12	LP	2a	30 - 37	10.6 - 11.2	1.38 - 1.50	0.39 - 0.47	0.007 - 0.015
NIS 21-PI13	LP	2b	29 - 40	12.4 - 24.7	1.34 - 1.52	0.40 - 0.63	0.007 - 0.015
NIS 22-PI2	LP	2a	27 - 37	10 - 12	1.36 - 1.60	0.37 - 0.64	0.007 - 0.015
NIS 22-PI3a	LP	2a	25 - 34	11 - 13	1.38 - 1.65	0.33 - 0.49	0.007 - 0.015
NIS 22-PI3b	LP	2a	27 - 35	11 - 12	1.39 - 1.60	0.30 - 0.49	0.007 - 0.015
NIS 22-PI11	LP	2a	28 - 34	11.4 - 12.1	1.41 - 1.56	0.41 - 0.48	0.007 - 0.015
NIS 24-PI1	Nikia	2a	25 - 32	14 - 18	1.29 - 1.84	0.41 - 0.65	0.008 - 0.014
NIS 24-PI2	Nikia	3a	25 - 57	11 - 18	0.63 - 1.76	0.09 - 0.72	0.007 - 0.016
NIS 24-PI3	Nikia	3b	26 - 50	12 - 23	1.19 - 1.74	0.43 - 0.52	0.006 - 0.017
NIS 24-PI5	Nikia	2a - b	24 - 33	12 - 18	1.47 - 1.84	0.48 - 1.17	0.007 - 0.015
NIS 24-PI6	Nikia	2a - b	27 - 38	11 - 20	1.32 - 1.85	0.45 - 0.89 (3.37)	0.007 - 0.016
NIS 27-PI1	Nikia	2a - b	25 - 38	5 - 17	1.17 - 1.70	0.41 - 0.78	0.008 - 0.014
NIS 27-PI2	Nikia	3b	29 - 69	8 - 29	1.20 - 1.88	0.40 - 1.10 (3.94)	0.007 - 0.014
NIS 27-PI3	Nikia	3c - 4a/c	25 - 45	10 - 19	1.37 - 1.66	0.34 - 0.57	0.007 - 0.014
NIS 27-PI4	Nikia	3a - 3b	27 - 50	7 - 17	1.04 - 1.71	0.09 - 1.28	0.007 - 0.013
NIS 27-PI5	Nikia	2a - b	25 - 38	6 - 9	1.45 - 1.72	0.42 - 0.88	0.009 - 0.014

**Tab. A.1.** Li-, Be- und B-Konzentrationen sowie An- und Fe-Gehalte der Plagioklase aller Proben. Der zugehörige Plagioklastyp ist ebenfalls mit in der Tabelle angegeben. (Teil1)

Probennummer	Serie	Zonierungstyp	An-Gehalt	Li-Gehalt	Be	B	Fe
NIS 27-PI6	Nikia	1 (2a)	34 - 82	2 - 9	0.45 - 1.82	0.33 - 1.40 (4.79)	0.007 - 0.023
NIS 27_2-PI3	Nikia	1	30 - 65	7 - 12	0.34 - 1.79	0.14 - 0.59	0.009 - 0.017
NIS 27_2-PI4	Nikia	1	26 - 92	2 - 13	0.06 - 1.94	0.07 - 0.81	0.009 - 0.023
NIS 27_2-PI5	Nikia	2a + 3a/2b	25 - 46	9 - 16	1.09 - 1.89	0.38 - 0.62 (1.43)	0.008 - 0.016
NIS 27_3-PI1	Nikia	3a	29 - 84	4 - 11	0.60 - 1.78	0.45 - 0.54	0.007 - 0.016
NIS 27_3-PI4	Nikia	3b	27 - 82	6 - 17	0.53 - 1.87	0.31 - 1.06 (2.43)	0.008 - 0.014
NIS 27_3-PI6	Nikia	3a	27 - 59	7 - 12	0.86 - 1.82	0.35 - 0.68	0.009 - 0.015
NIS 27_3-PI7	Nikia	1	54 - 73	5 - 6	0.37 - 0.55	0.14 - 0.18	0.013 - 0.024
NIS 27_3-Plenk	Nikia	3a + 2b	47 - 74	3 - 9	0.41 - 0.98	0.09 - 0.37	0.014 - 0.027
NIS 28-PI2a	Nikia	3b	35 - 60	6 - 12	0.93 - 1.58	0.60 - 1.32	0.009 - 0.017
NIS 28-PI2b	Nikia	3b	30 - 58	8 - 12	1.12 - 1.78	0.63 - 2.35	0.009 - 0.018
NIS 28-PI3	Nikia	1	38 - 78	5 - 8	0.21 - 0.56	0.06 - 0.27	0.012 - 0.025
NIS 28-Plenk1	Nikia	1	49 - 71	4 - 9	0.36 - 0.96	0.15 - 0.43 (4.7)	0.013 - 0.030
NIS 28-Plenk2	Nikia	1 - 2	58 - 77	2 - 4	0.30 - 0.51	0.11 - 0.30	0.016 - 0.027
NIS 30-PI1	UP	2a	27 - 35	14 - 21	1.58 - 2.02	0.45 - 0.65	0.007 - 0.015
NIS 30-PI3	UP	2a	27 - 32	14 - 20	1.54 - 1.87	0.34 - 0.59	0.007 - 0.015
NIS 30-PI11	UP	2a	26 - 32	12.6 - 23.5	1.60 - 2.12	0.39 - 0.61	0.007 - 0.015
NIS 30-PI14	UP	3b + 2b	26 - 54	11.9 - 22.2	1.26 - 2.01	0.46 - 0.81 (2.35)	0.007 - 0.015
NIS 31-PI2	UP	2b/a	28 - 39	13 - 14	1.48 - 1.85	0.43 - 0.58	0.007 - 0.015
NIS 31-PI3	UP	2a	26 - 37	12 - 20	1.34 - 1.86	0.37 - 0.59	0.007 - 0.015
NIS 34-PI4	PCD	3a	26 - 64	11 - 20	0.69 - 1.86	0.36 - 1.82 (4.64)	0.007 - 0.014
NIS 35-PI1	PCD	4b	31 - 73	2 - 20	0.56 - 2.18	0.54 - 3.14	0.008 - 0.033
NIS 35-PI2	PCD	2b	25 - 34	10 - 20	1.66 - 2.02	0.61 - 0.77	0.007 - 0.015
NIS 35-PI3	PCD	3b + 2a	28 - 41	12 - 20	1.59 - 2.06	0.43 - 0.65 (8.23)	0.007 - 0.014
NIS 35-PI5	PCD	3b	30 - 33	12 - 19	1.71 - 2.14	0.64 - 0.72 (11.85, 1.95)	0.007 - 0.014
NIS 35-PI6	PCD	3b	27 - 75	9 - 21	0.81 - 1.93	0.60 - 1.88	0.007 - 0.019
NIS 35-PI7	PCD	4b	38 - 74	2 - 15	0.36 - 1.78	0.17 - 5.46	0.007 - 0.051
NIS 35-PI8	PCD	3b	28 - 70	10 - 18	1.03 - 1.89	0.58 - 2.02	0.007 - 0.018
NIS 36-PI1	PCD	3a	24 - 59	14 - 21	1.11 - 1.83	0.49 - 1.34	0.004 - 0.016
NIS 36-PI2a	PCD	3b	27 - 51	14 - 25	1.56 - 2.06	0.39 - 1.20 (8.70)	0.006 - 0.015
NIS 36-PI2b	PCD	3b	24 - 45	14 - 24	1.44 - 2.16	0.35 - 1.31 (12.17)	0.008 - 0.016
NIS 36-PI5a	PCD	3b	27 - 52	17 - 30	1.58 - 2.03	0.43 - 1.036	0.007 - 0.014
NIS 36-PI5b	PCD	3b	27 - 49	17 - 32	1.64 - 2.14	0.48 - 3.25	0.007 - 0.014
NIS 36-PI6	PCD	3b	26 - 38	15 - 24	1.63 - 2.79	0.55 - 1.63	0.007 - 0.013
NIS 36-PI7a	PCD	4b	25 - 69	4 - 23	1.10 - 1.95	0.60 - 0.77 (7.87)	0.007 - 0.027
NIS 36-PI7b	PCD	4b	27 - 70	4 - 22	0.99 - 1.99	0.57 - 0.82 (5.50)	0.006 - 0.032
NIS 37-PI20	PCD	3a	28 - 83	7 - 19	0.51 - 1.84	0.58 - 1.05	0.007 - 0.016
NIS 37-PI21	PCD	2b (3a) 3a	28 - 49	12 - 20	1.25 - 1.90	0.41 - 0.68 (2.97)	0.007 - 0.013
NIS 37-PI7	PCD	1	70 - 90	4 - 7	0.13 - 0.28	0.06 - 0.23	0.013 - 0.022
NIS 37-Plenk	PCD	1	40 - 75	4 - 7	0.10 - 0.30	0.10 - 0.30	0.015 - 0.025

**Tab. A.2.** Li-, Be- und B-Konzentrationen sowie An- und Fe-Gehalte der Plagioklase aller Proben. Der zugehörige Plagioklastyp ist ebenfalls mit in der Tabelle angegeben. (Teil2)



## **B. Abkürzungsverzeichnis**

Berechnung der Mg-Zahl

$$\text{Mg\#} = \text{Mg-Zahl} = (\text{Mg}/\text{Fe}^{\text{tot}} + \text{Mg}); (\text{Mol}\%)$$

Abkürzungen der Minerale

Amp	Amphibol
An	Anorthit
Cpx	Clinopyroxen
Ol	Olivin
Opx	Orthopyroxen
Pl	Plagioklas

physikalische Größen

$c$	Konzentration	
$D$	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_0$	präexponentieller Ausgangsfaktor	
$E_a$	Aktivierungsenergie	$\text{kJ mol}^{-1}$
$J$	Teilchenfluss	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$
$m$	Masse	
$R$	Gaskonstante	$8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$T$	Temperatur	K oder °C
$t$	Zeit	h, m oder s
$\tau$	Abkühlungszeitkonstante	
$x$	eindimensionale Wegstrecke der Diffusion	

Einheiten

cpfu    Kationen pro Formeleinheit (cations per formula unit)

**Tab. B.1.** Abkürzungsverzeichnis von Mineralen, physikalische Größen und Einheiten.

## C. Lithium, Beryllium, Bor, An- und Fe-Gehalt von weiteren Plagioklasen.

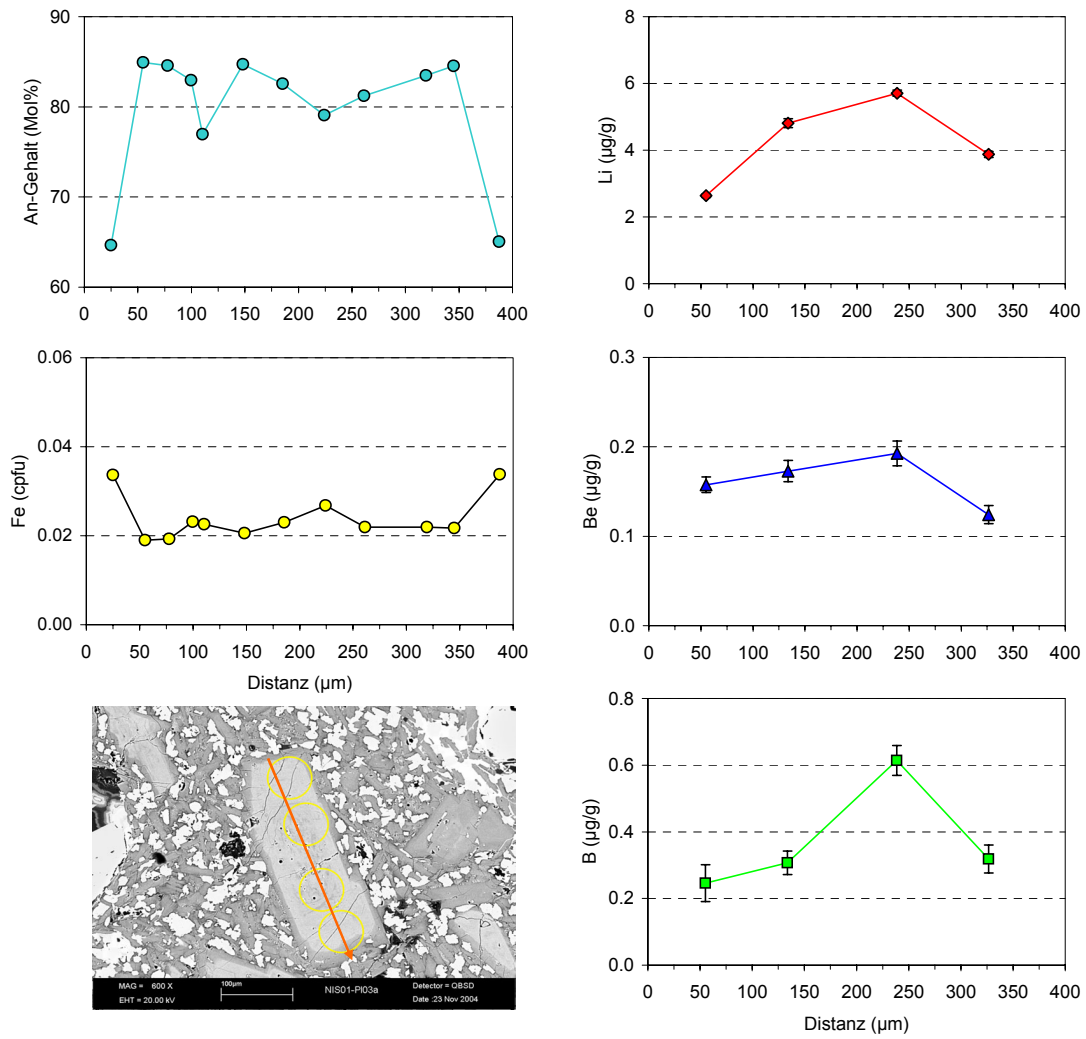


Abb. C.1. Plagioklas NIS01-P13 (LAL), Typ 1.



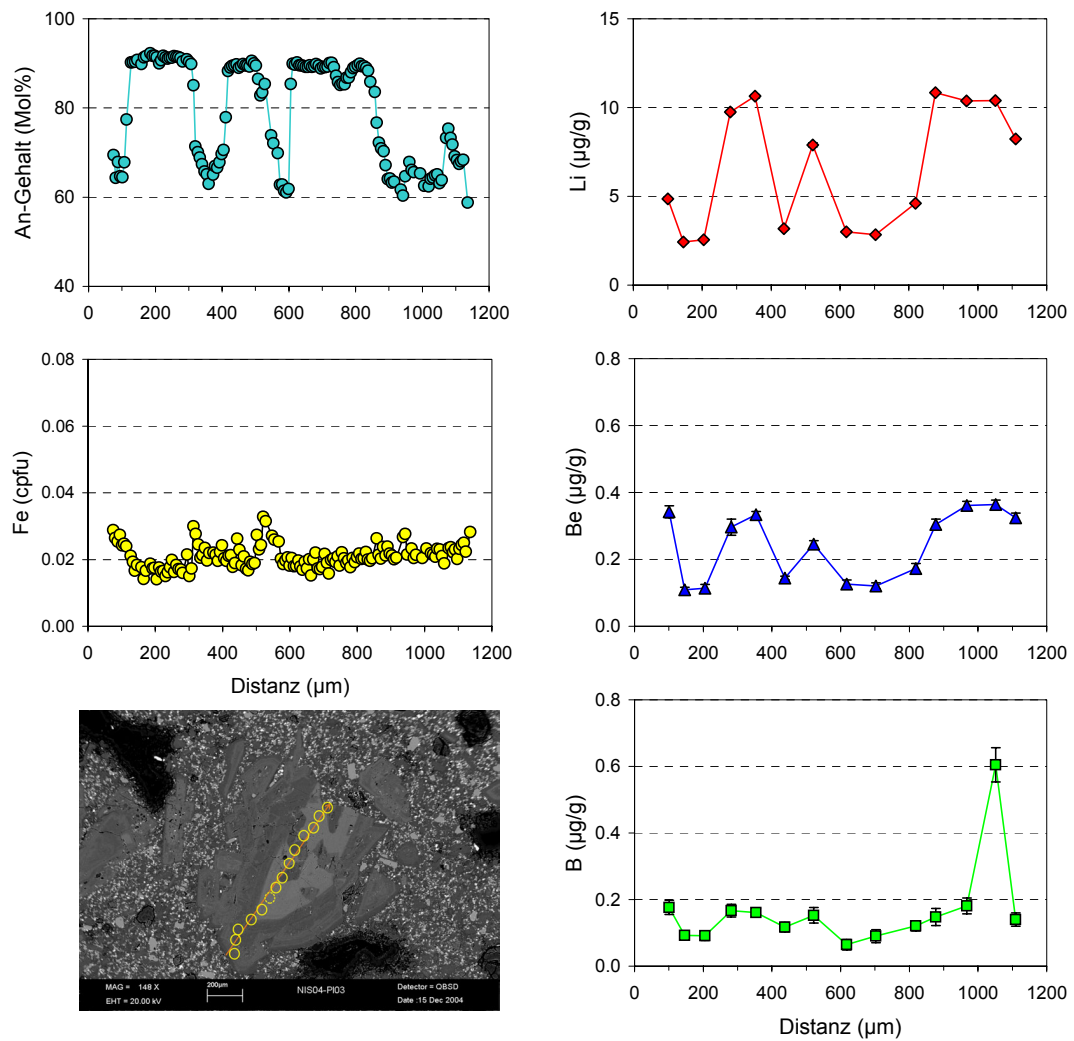
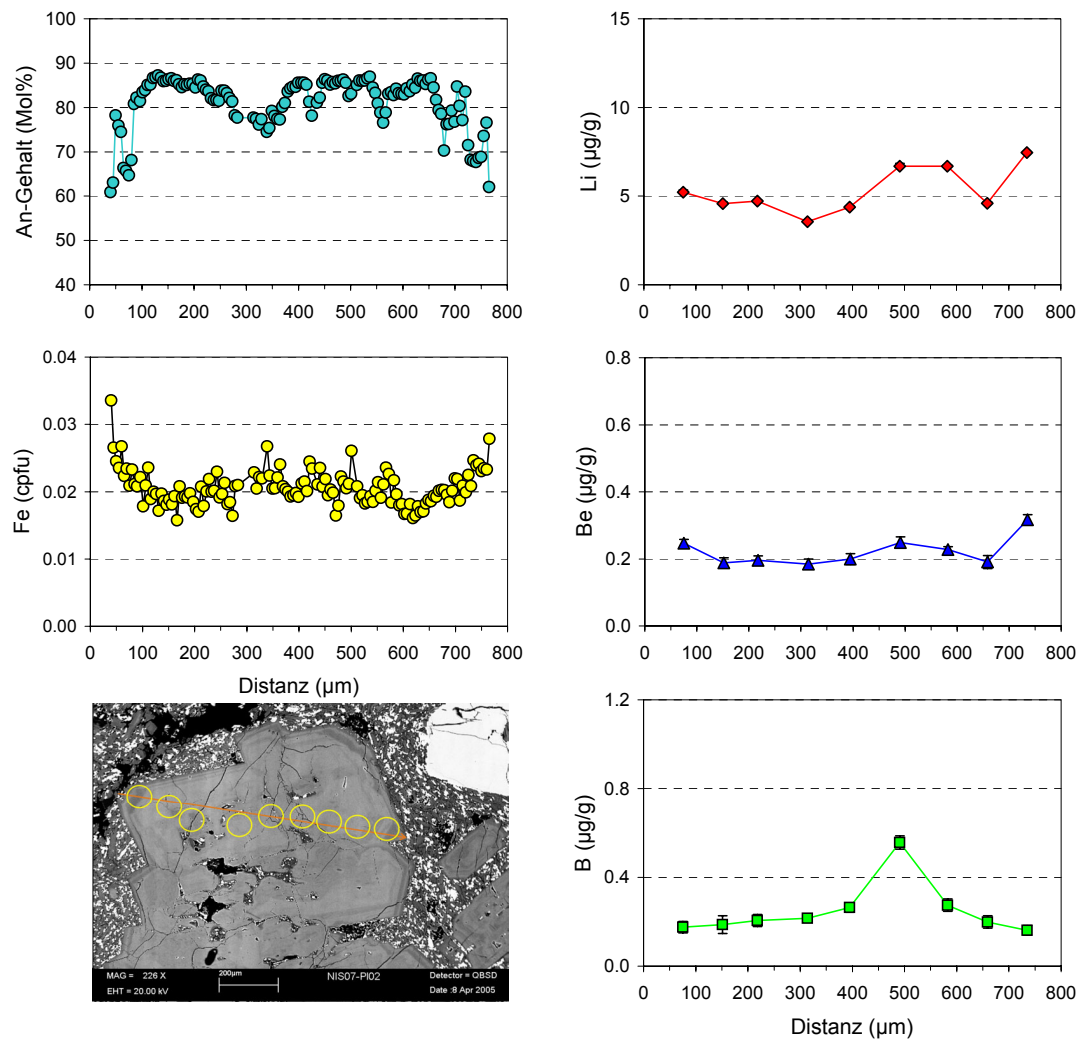


Abb. C.2. Plagioklas NIS04-PI3 (LDL), Typ 3a-b.



**Abb. C.3.** Plagioklas NIS07-P12 (MAL), Typ 1-2b.

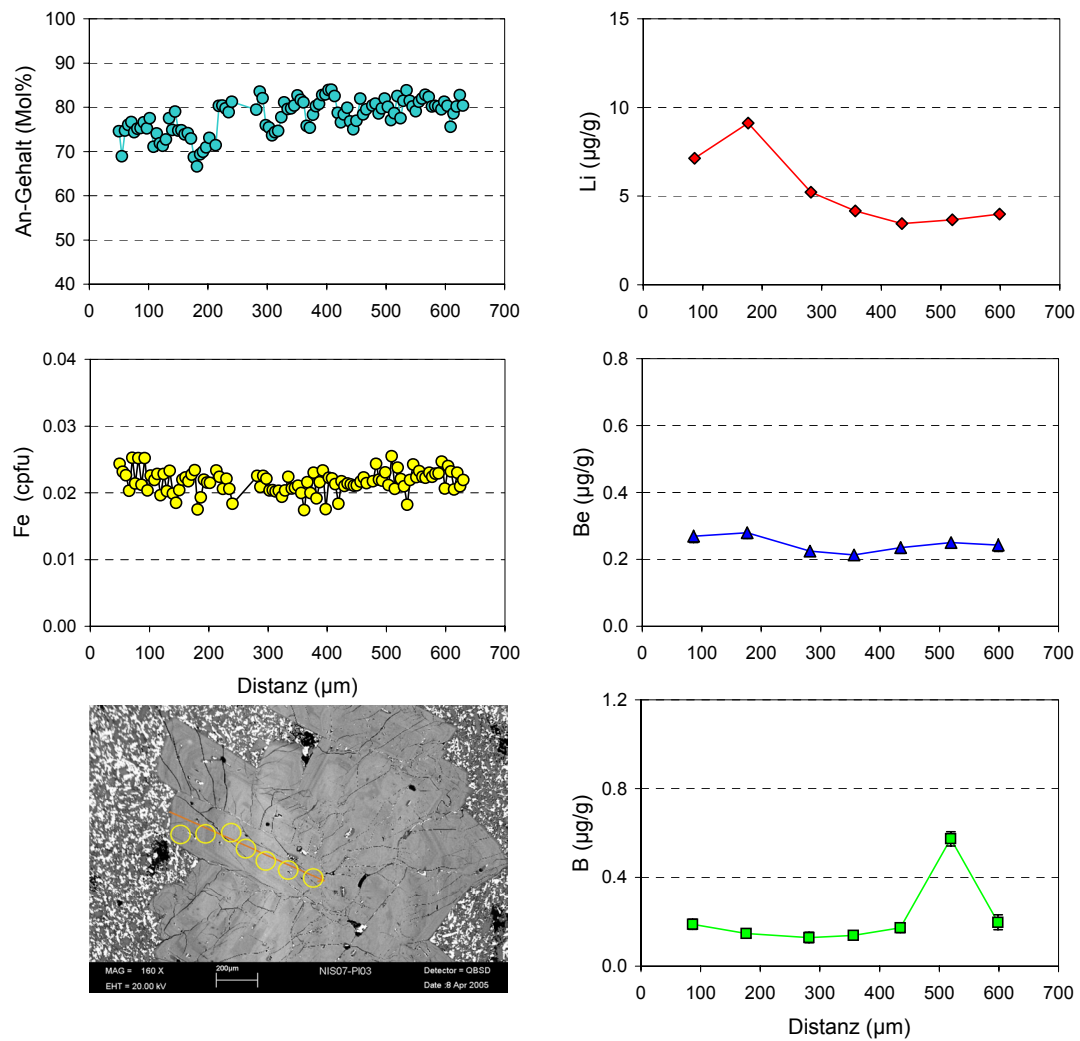
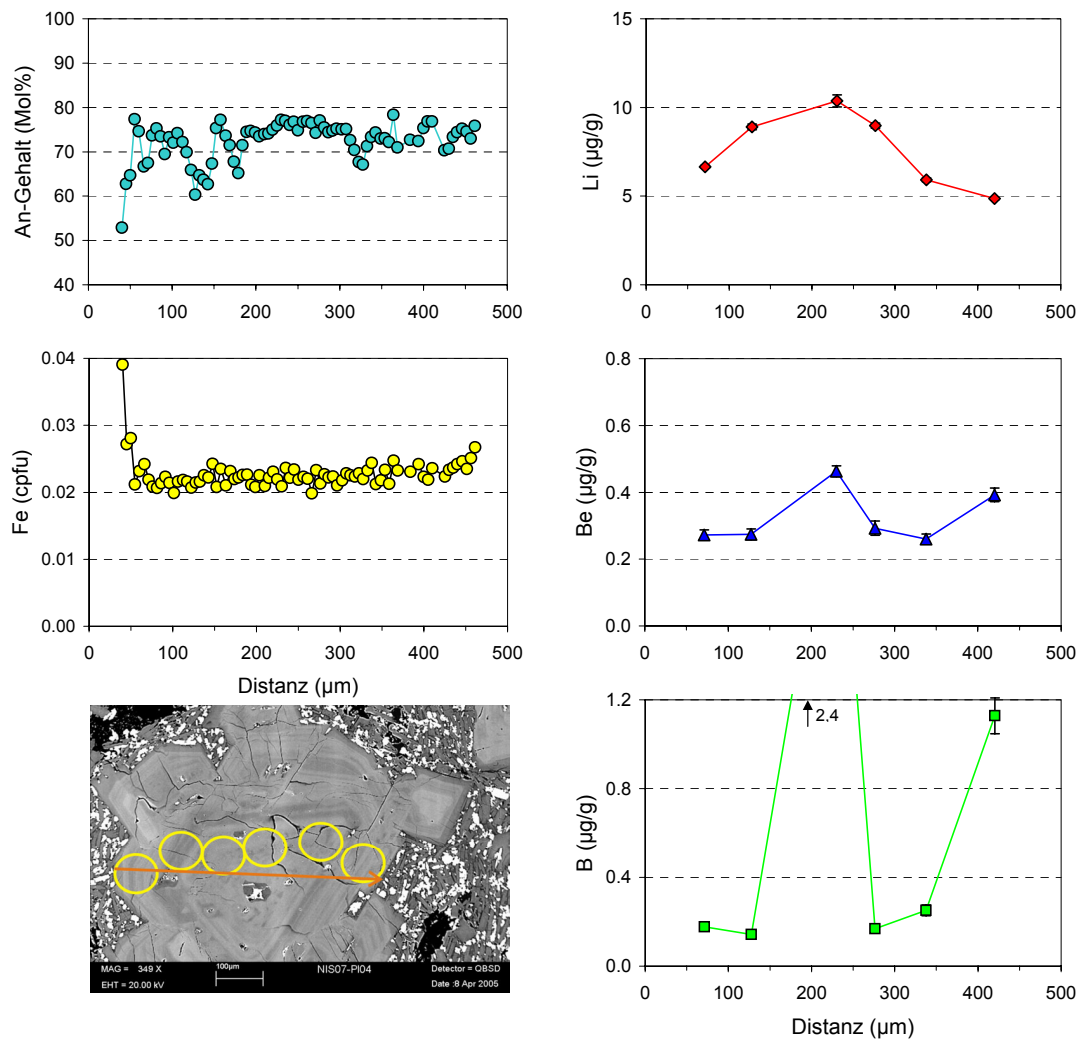


Abb. C.4. Plagioklas NIS07-P13a (MAL), Typ 2b.



**Abb. C.5.** Plagioklas NIS07-PI4 (MAL), Typ 2a.

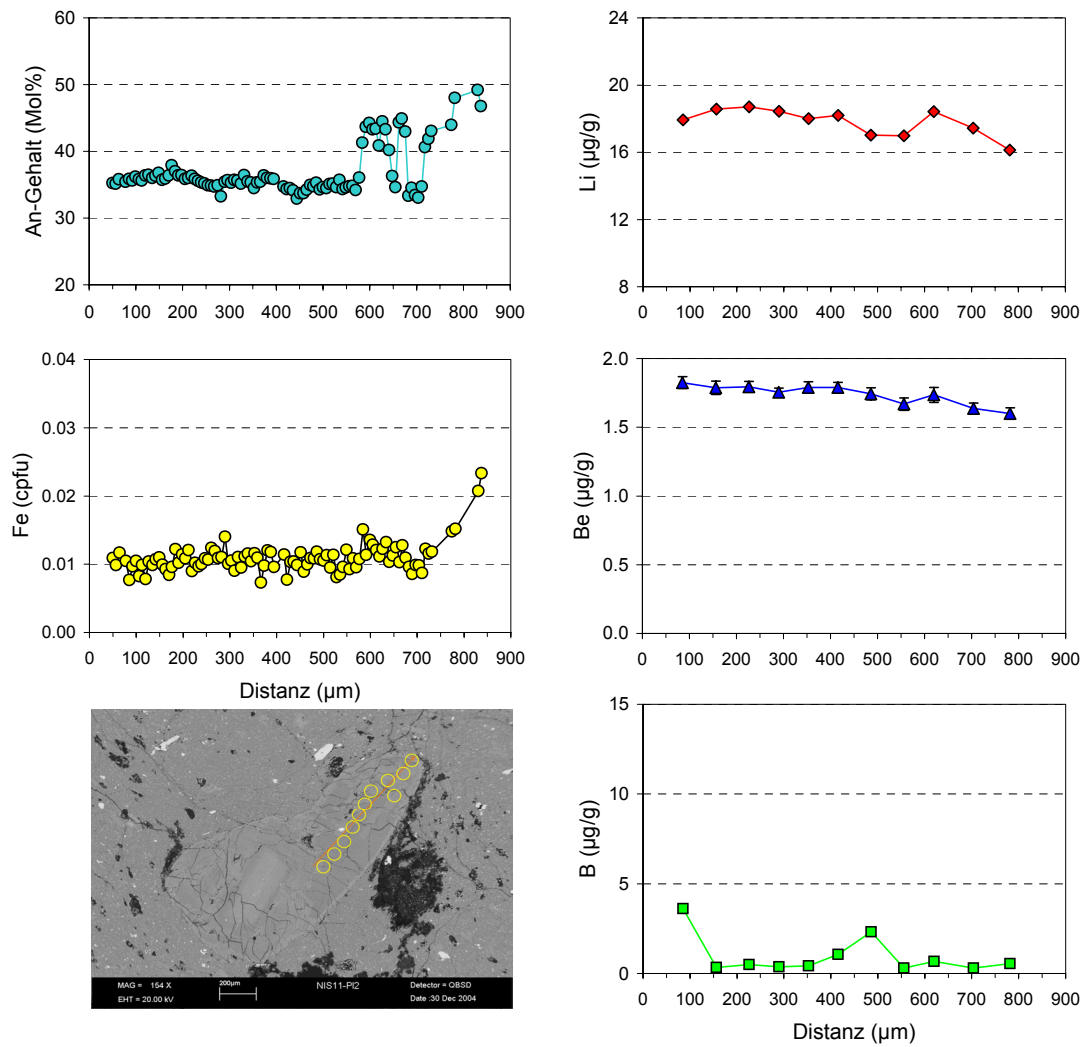
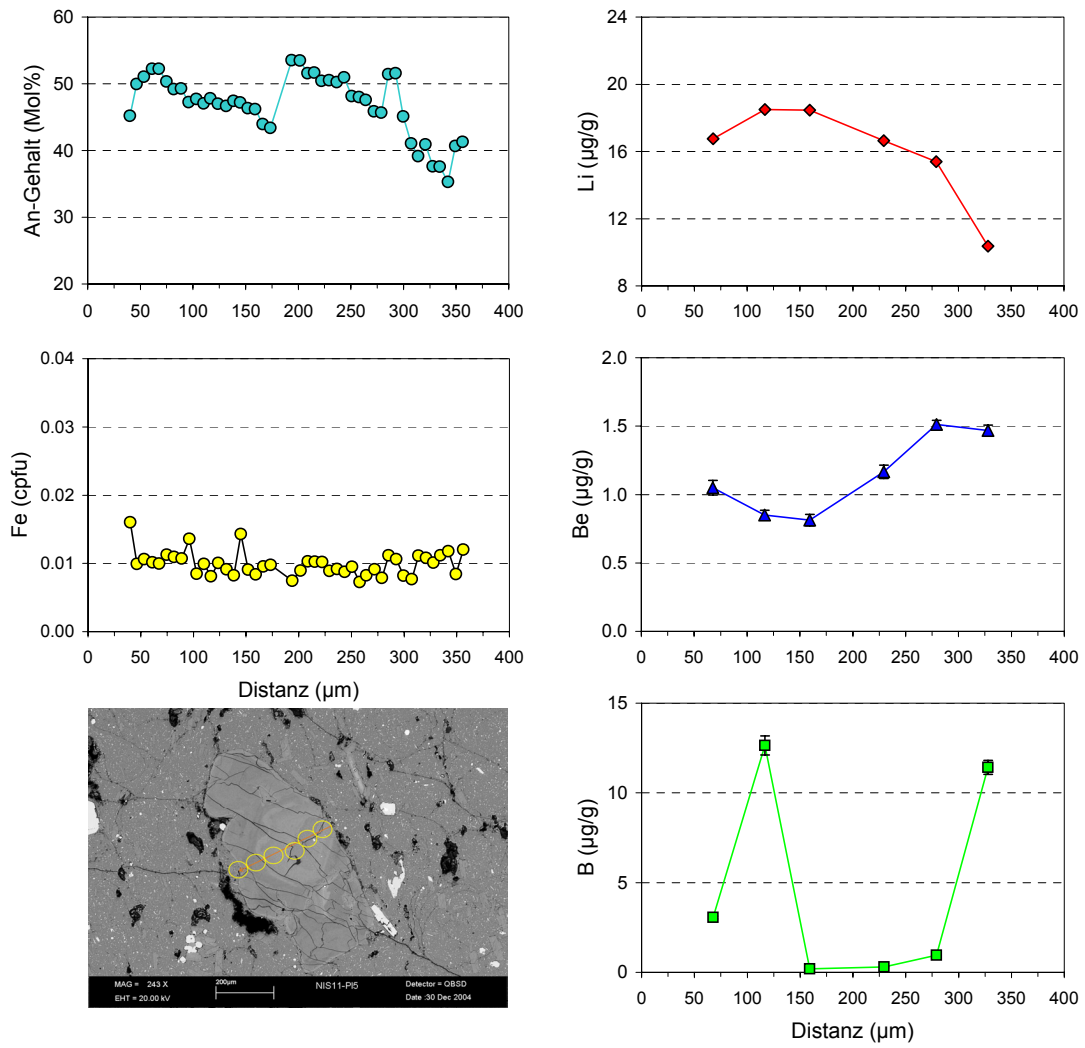


Abb. C.6. Plagioklas NIS11-P12b (MRL), Typ 2b.



**Abb. C.7.** Plagioklas NIS11-P15b (MRL), Typ 2b-3b.

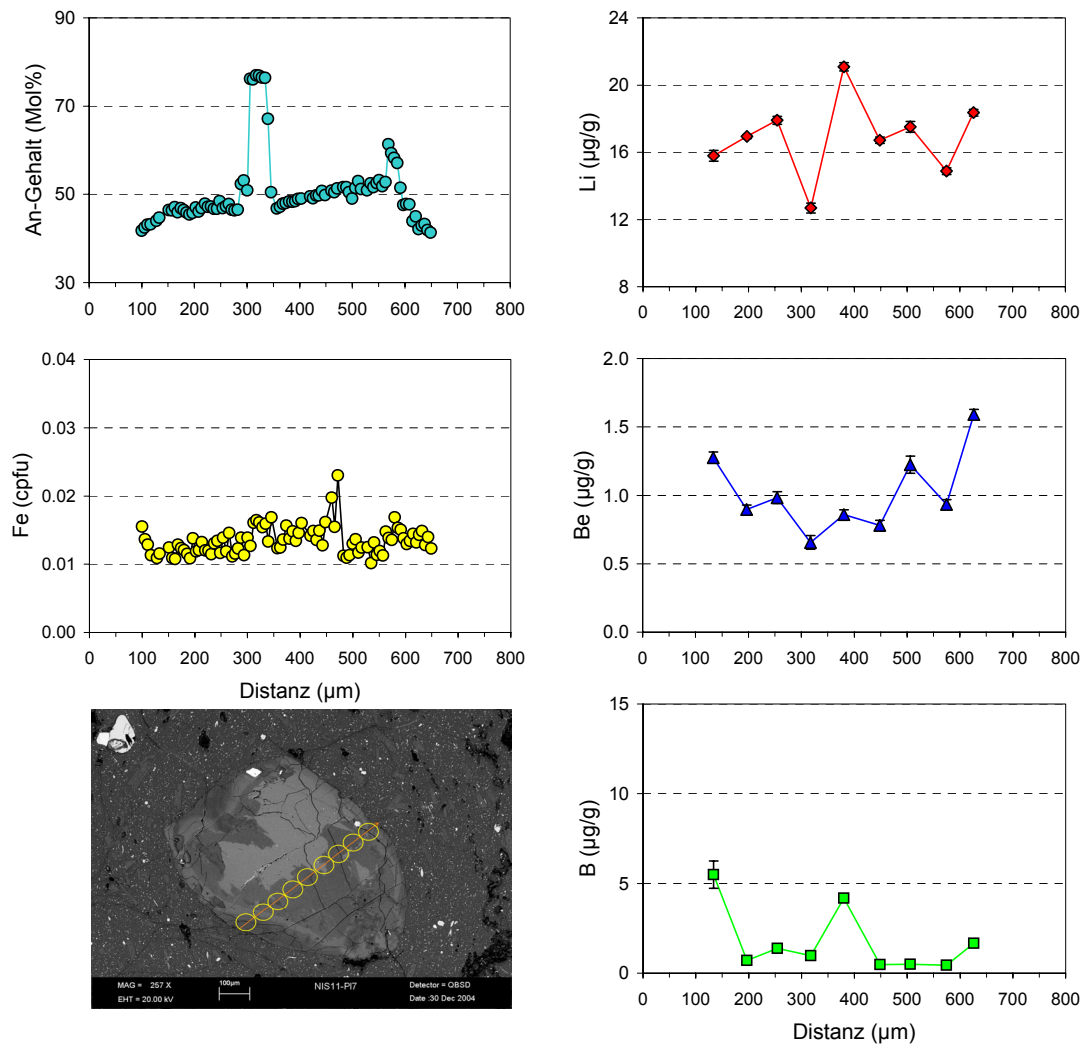
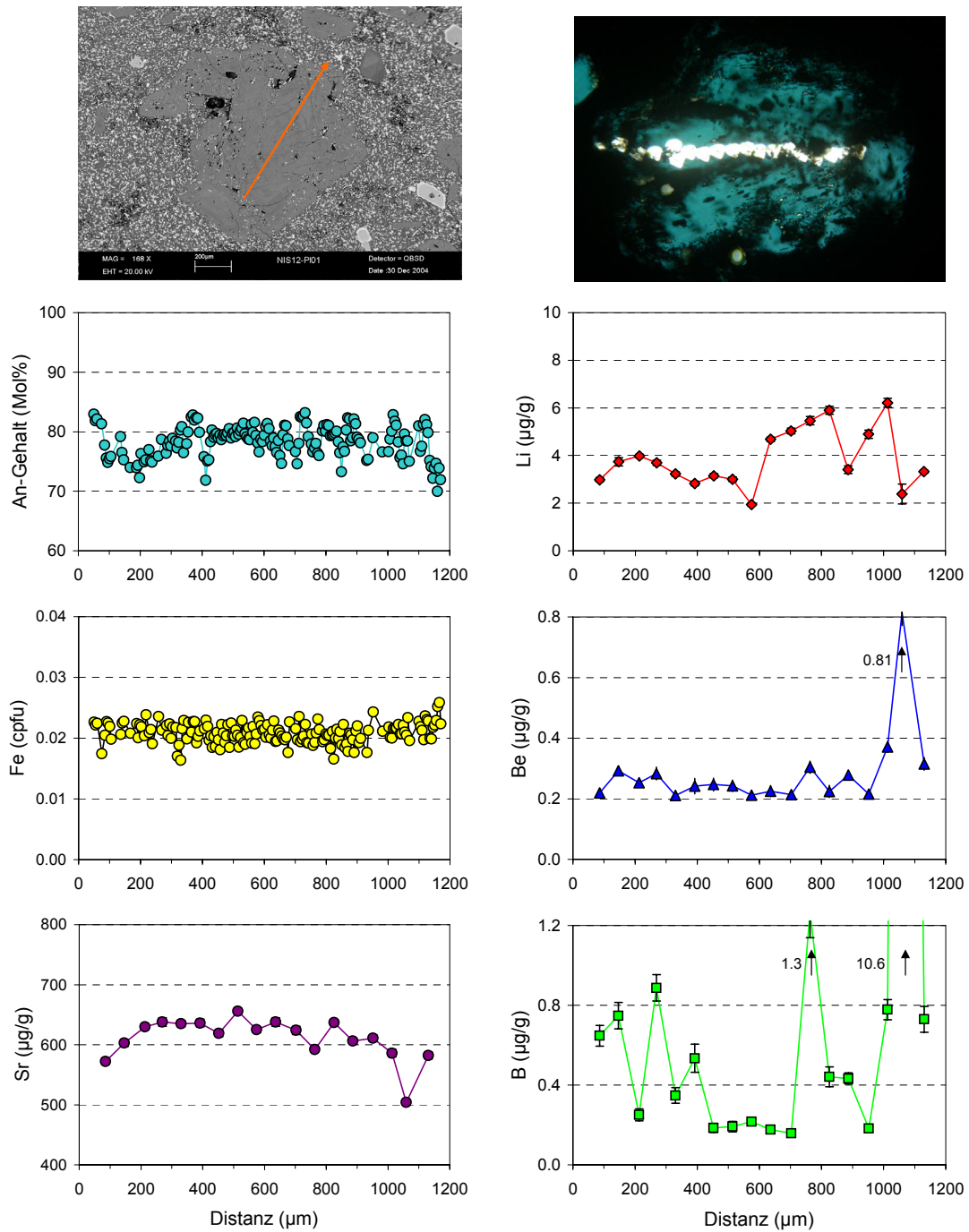


Abb. C.8. Plagioklas NIS11-P17a (MRL), Typ 3b-3c.



**Abb. C.9.** Plagioklas NIS12-P11 (UAL), Typ 2b.



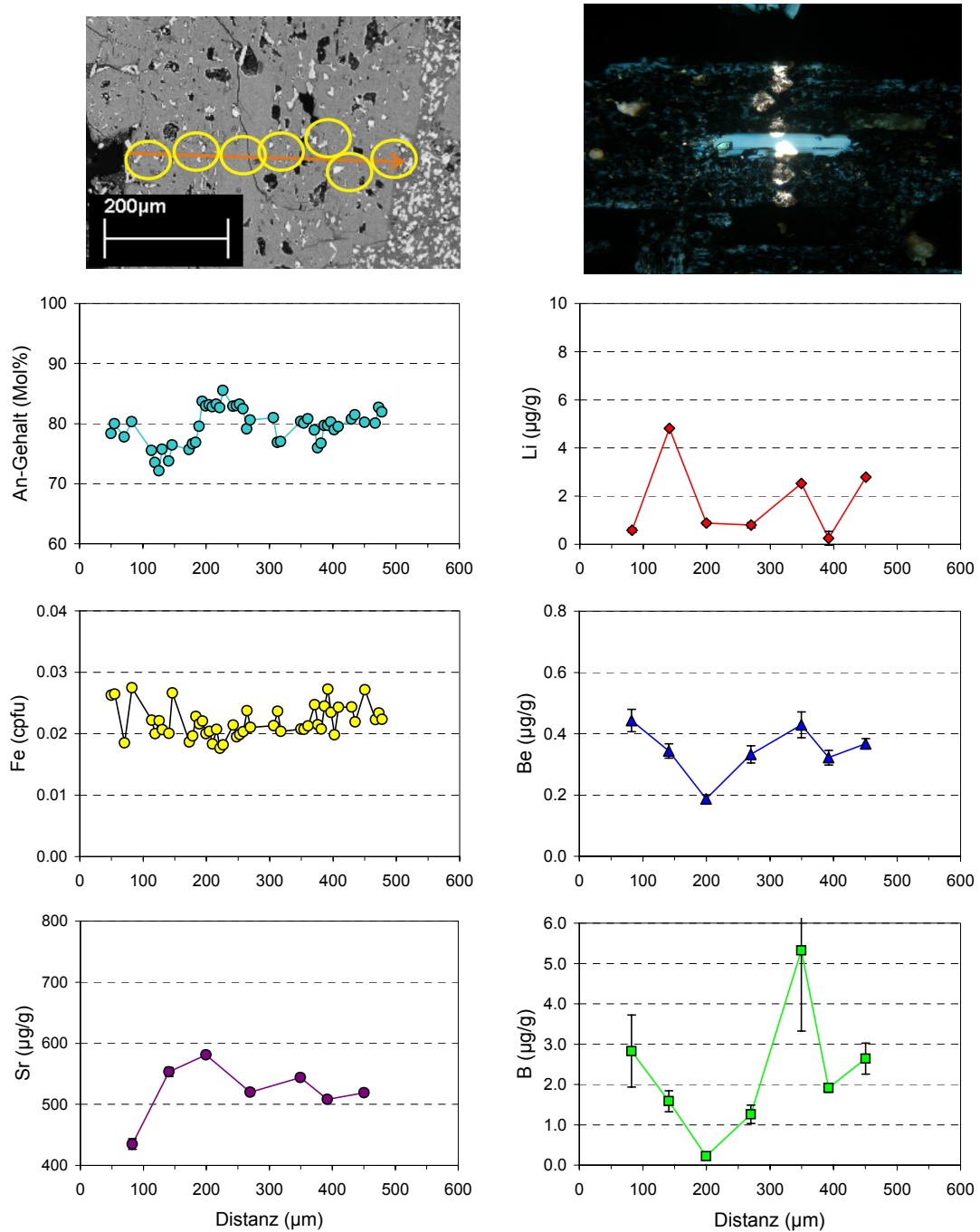
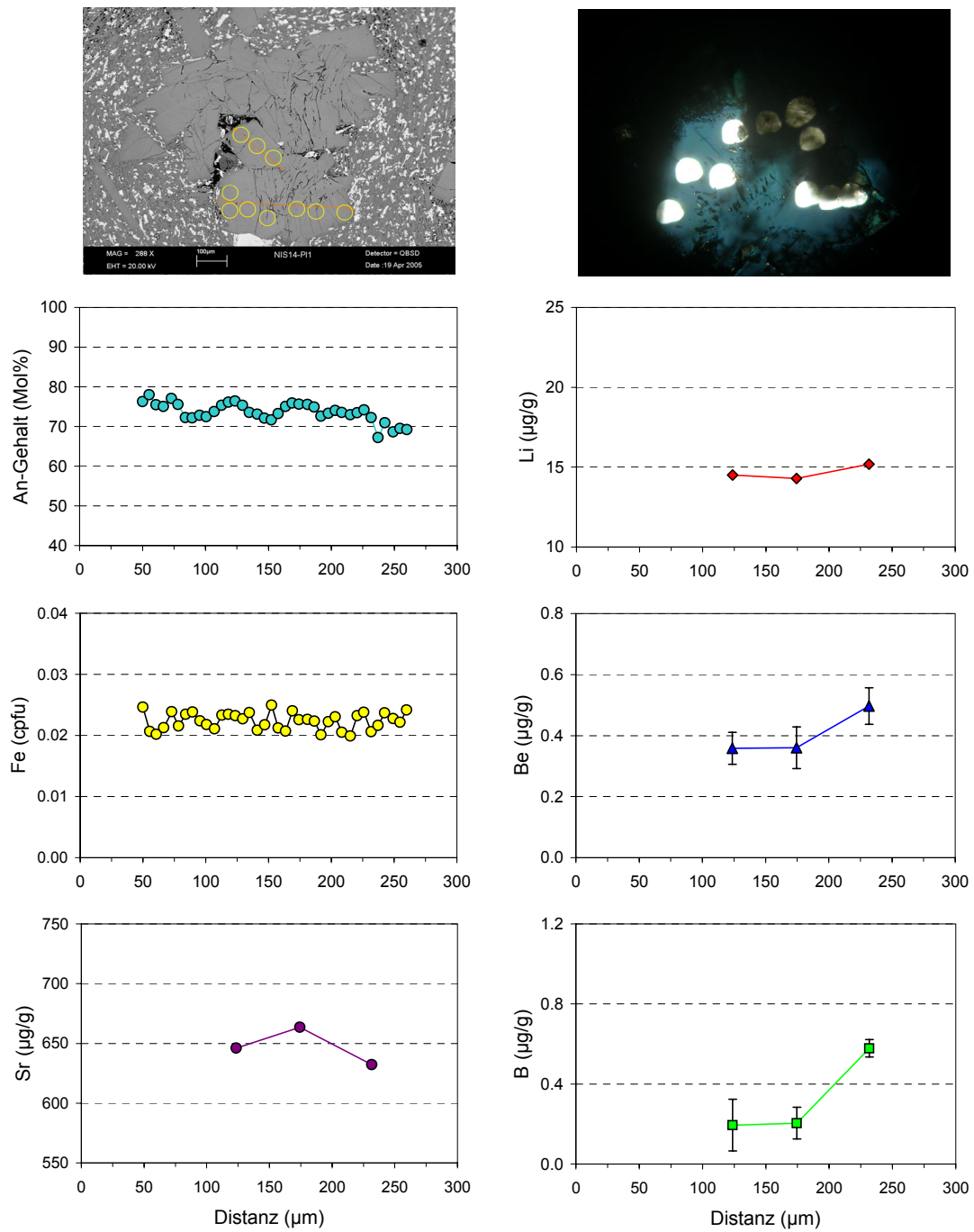
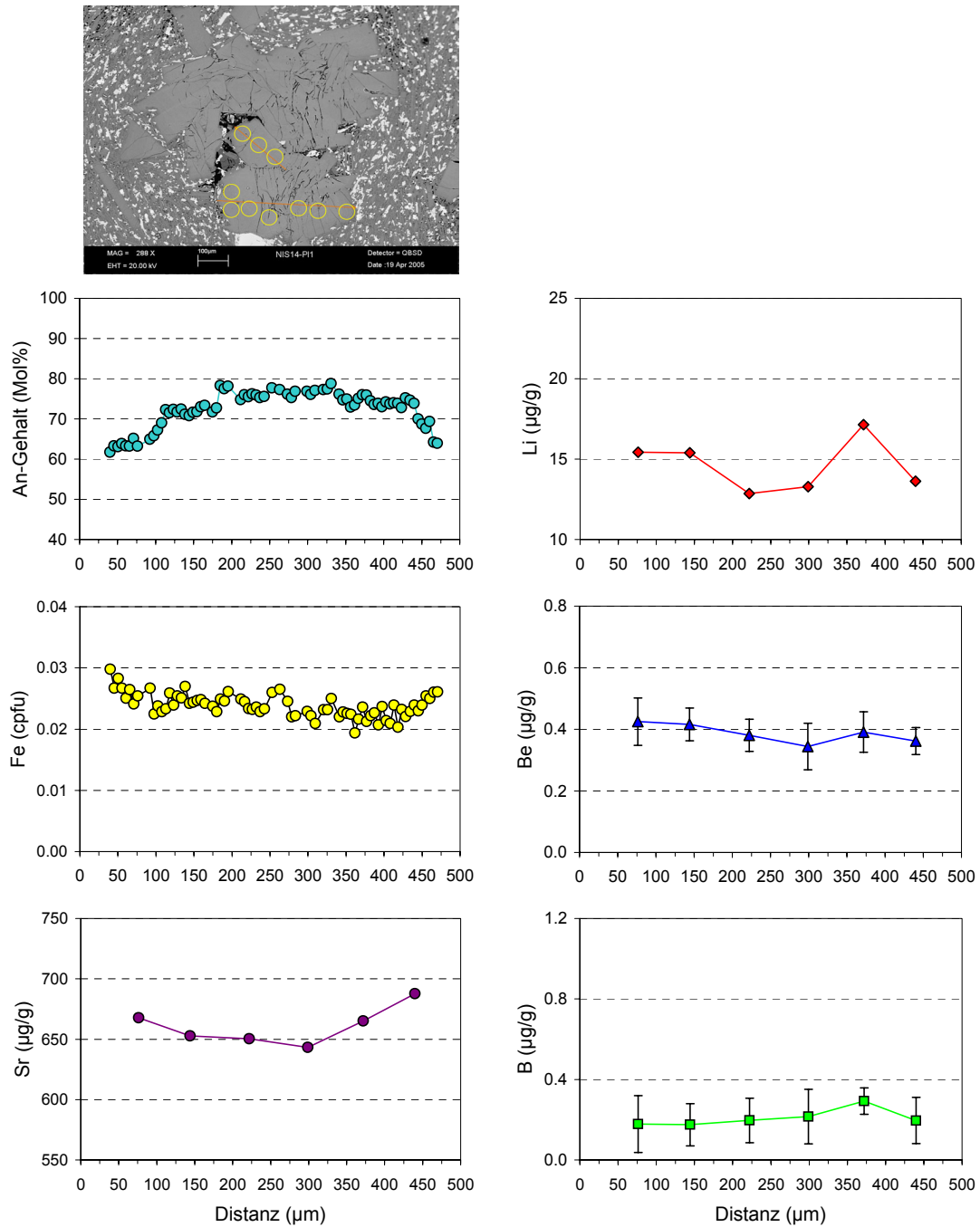


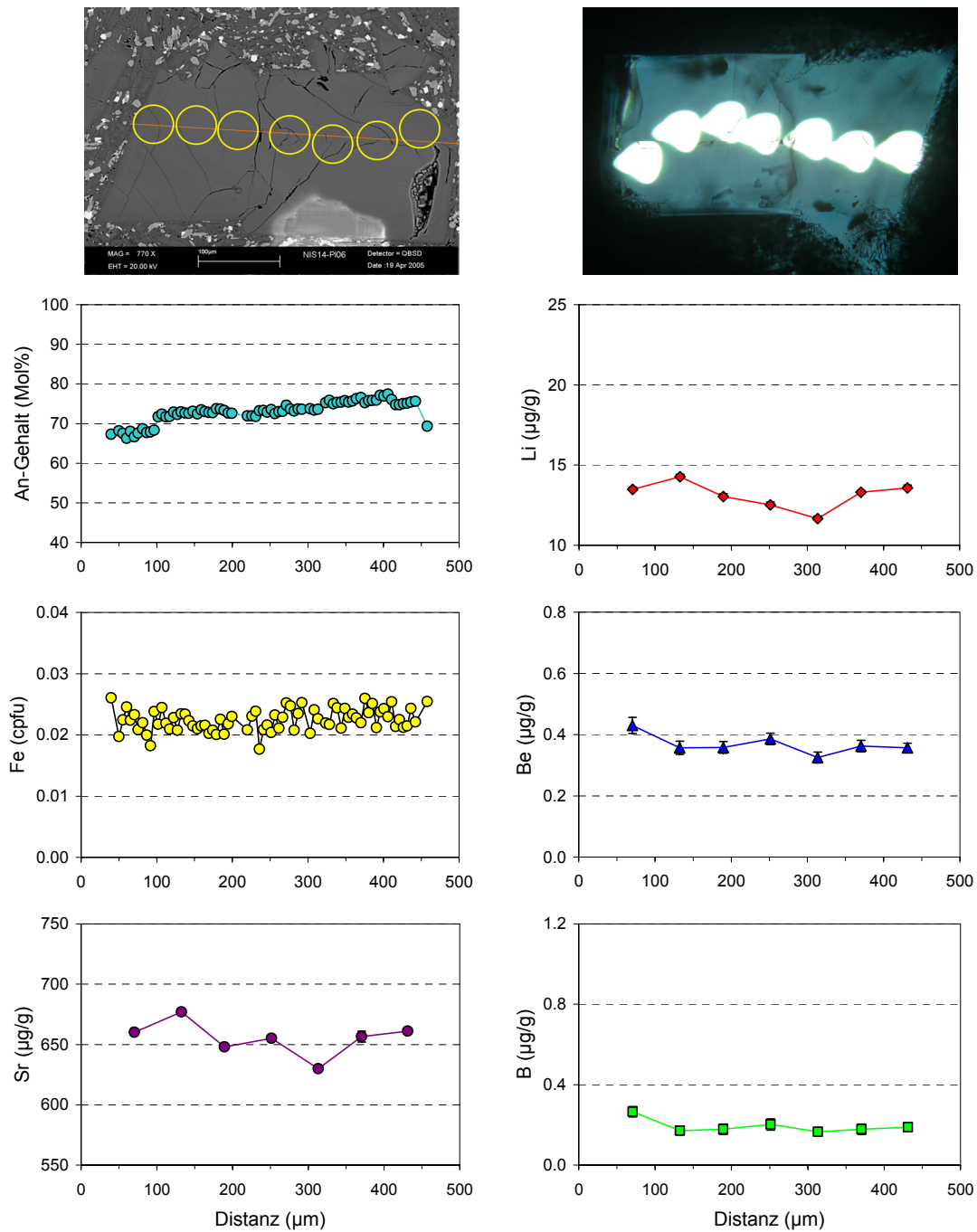
Abb. C.10. Plagioklas NIS12-P12 (UAL), Typ 2b.



**Abb. C.11.** Plagioklas NIS14-P11a (UAL), Typ 1-2b.



**Abb. C.12.** Plagioklas NIS14-P11b (UAL), Typ 1.



**Abb. C.13.** Plagioklas NIS14-Pl6 (UAL), Typ 1-2a.

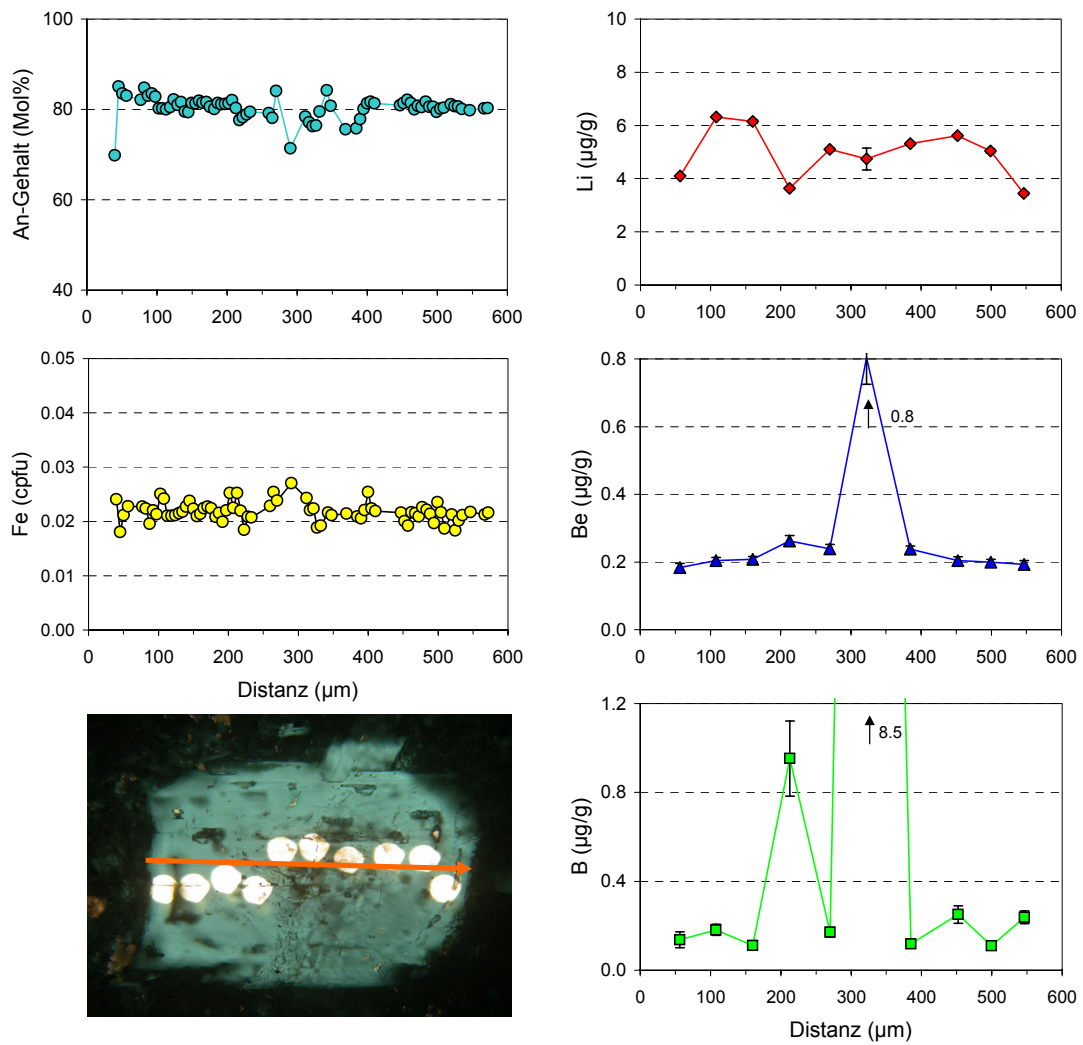
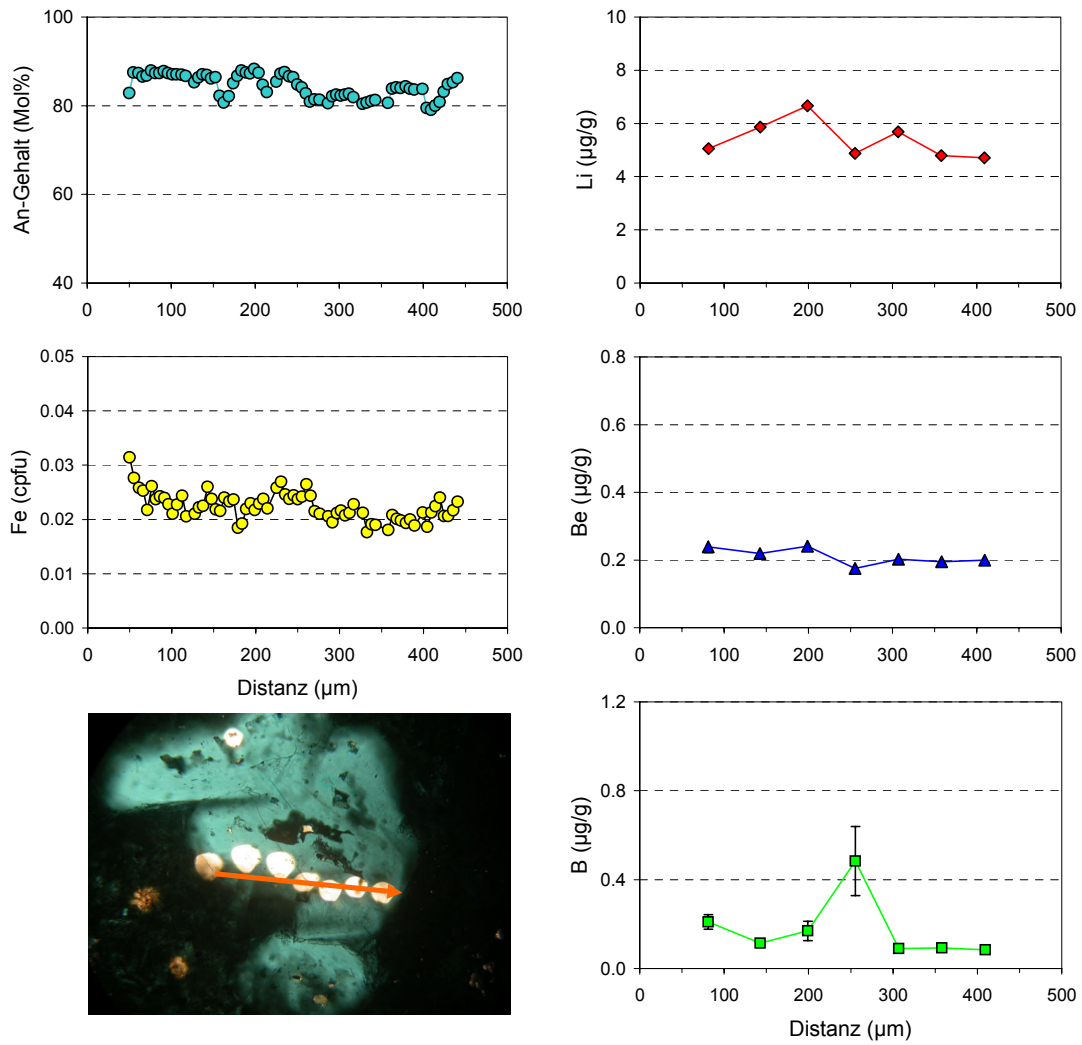
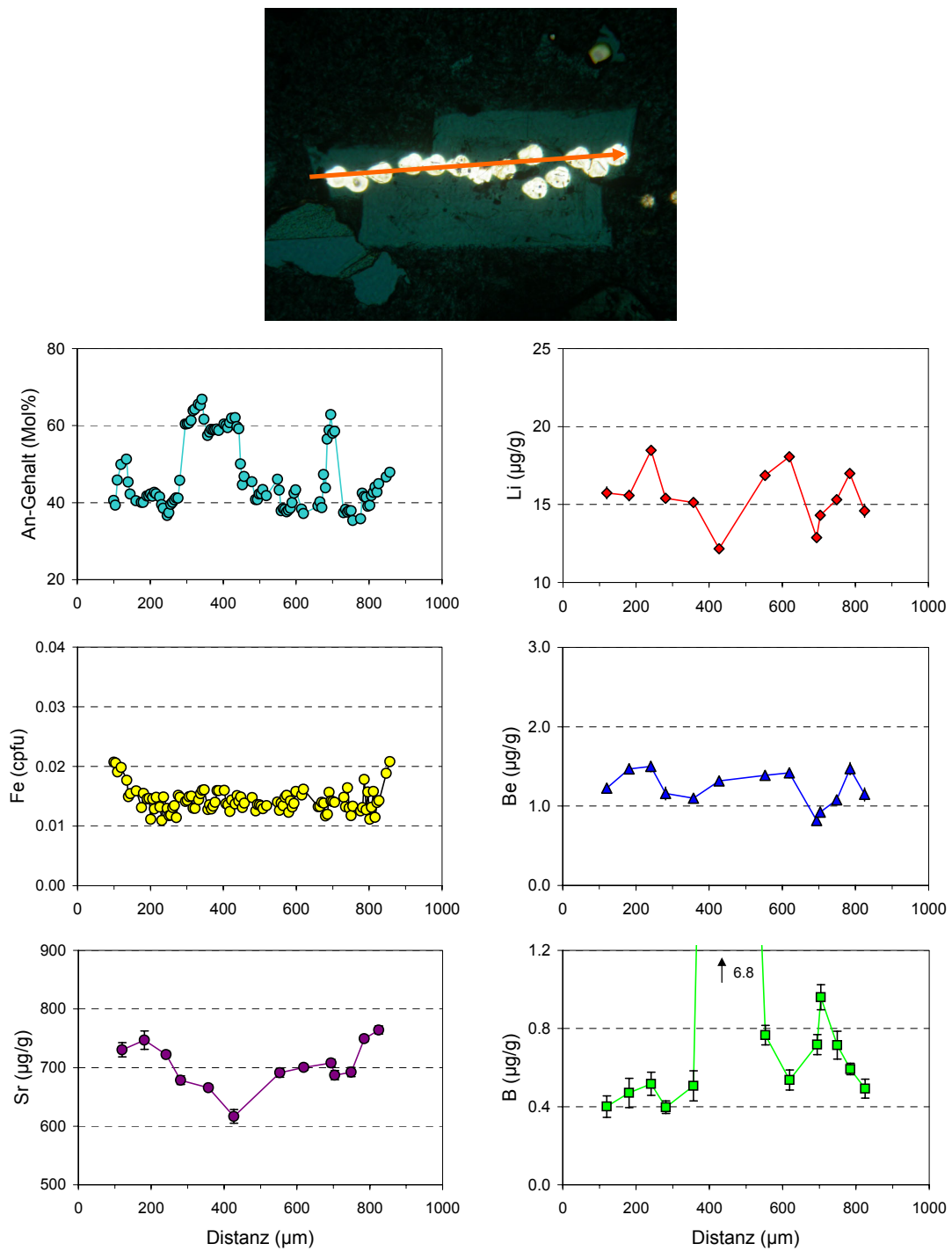


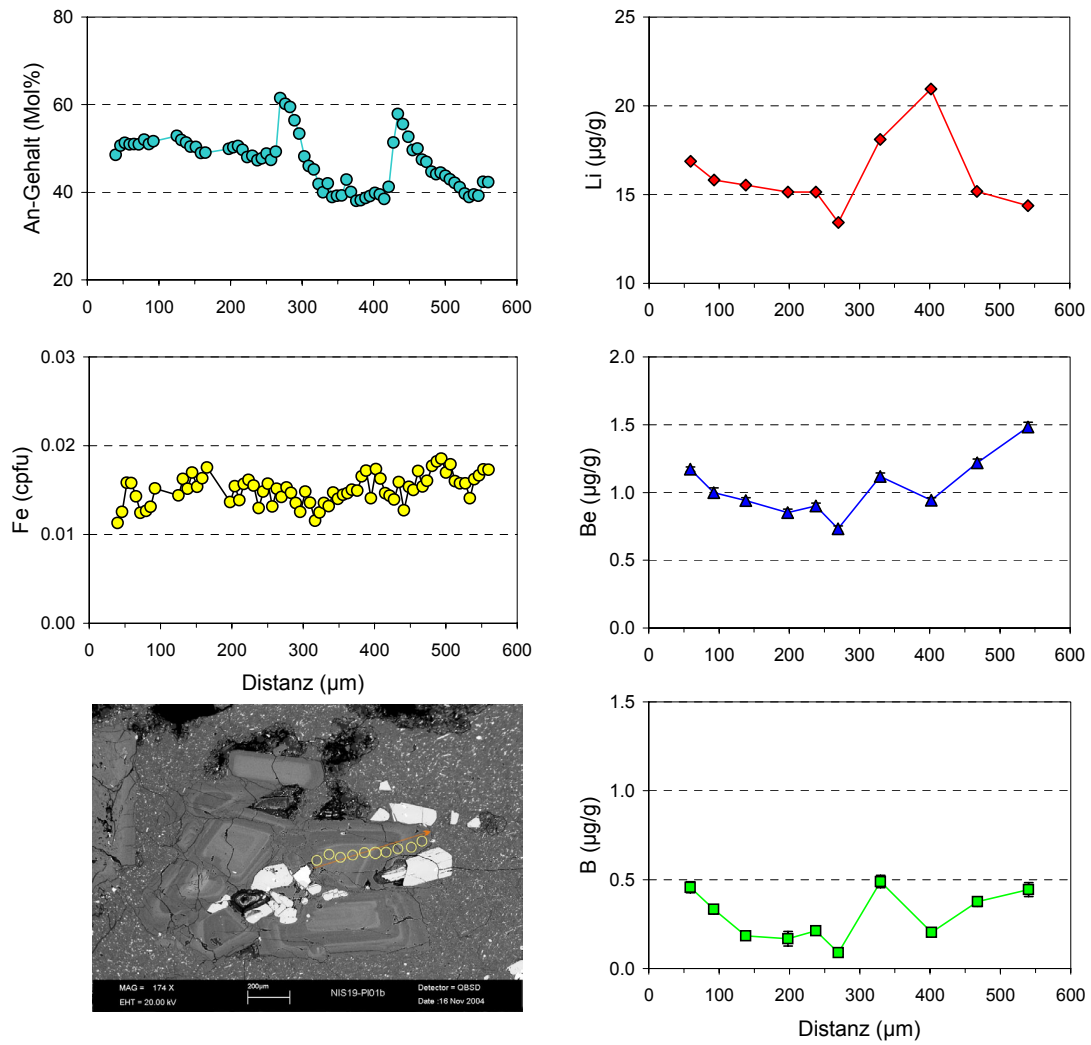
Abb. C.14. Plagioklas NIS15-P11 (UAL), Typ 2b.



**Abb. C.15.** Plagioklas NIS15-PI2 (UAL), Typ 2b.



**Abb. C.16.** Plagioklas NIS18-P18 (UDL), Typ 3b.



**Abb. C.17.** Plagioklas NIS19-P11 (UDL), Typ 3a-2b.



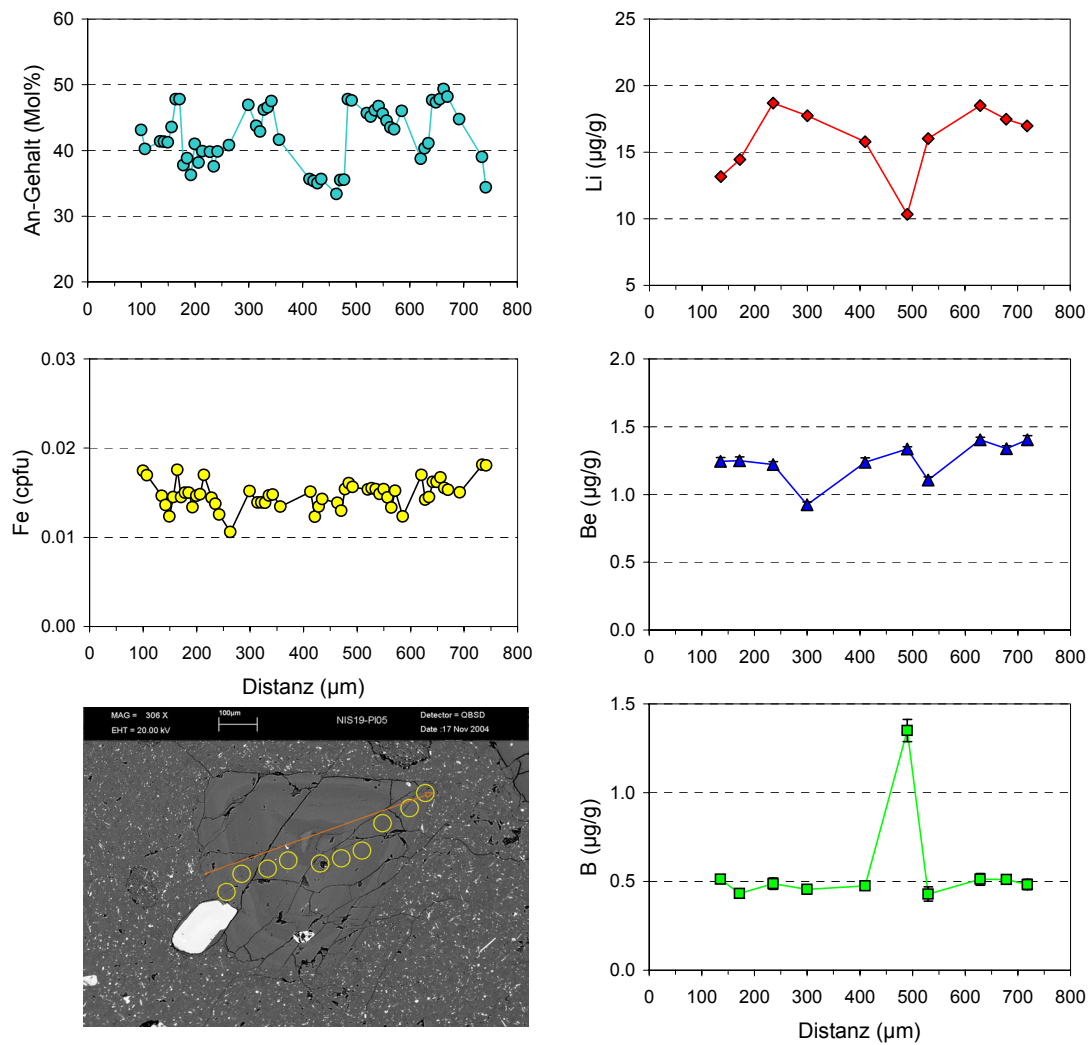


Abb. C.18. Plagioklas NIS19-P15b (UDL), Typ 2b.

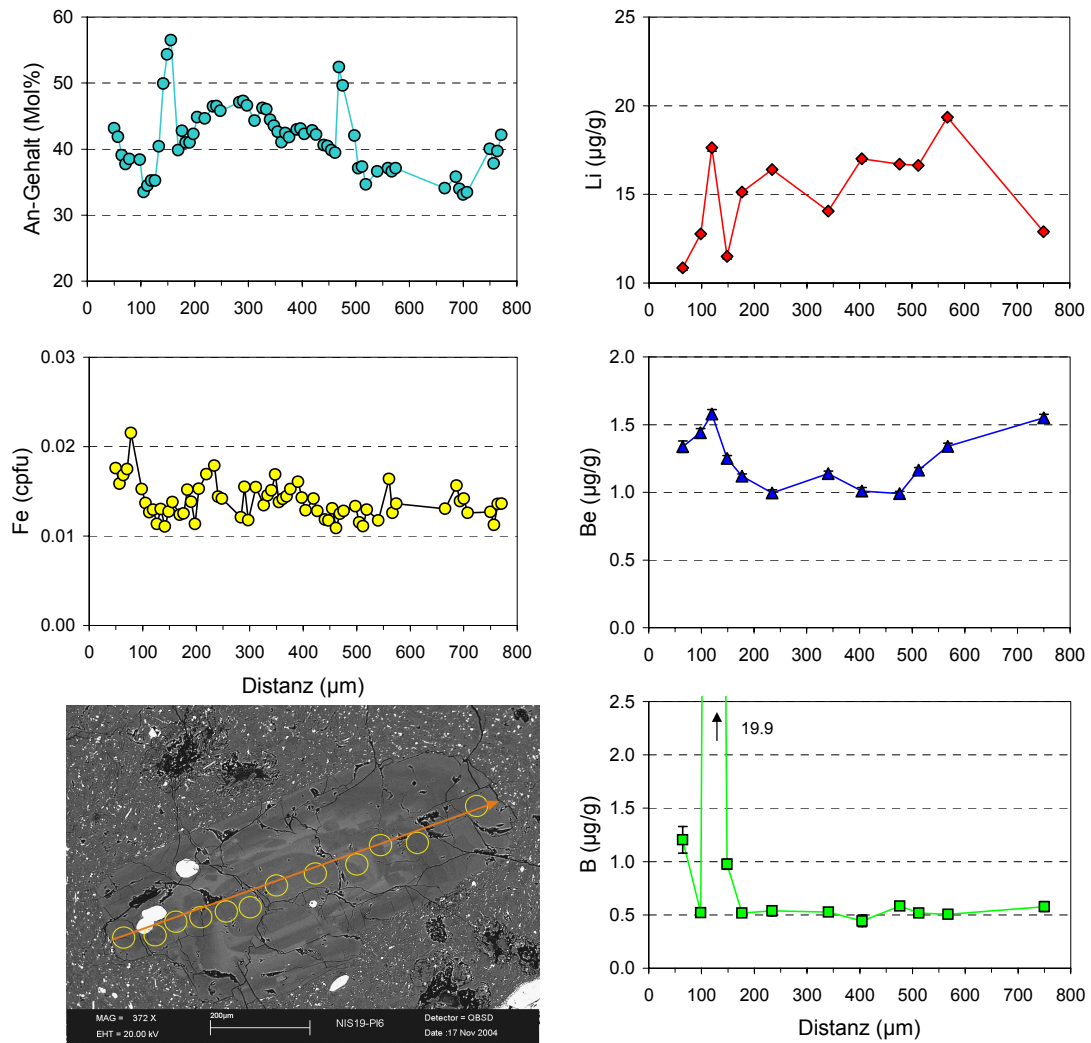


Abb. C.19. Plagioklas NIS19-Pl6 (UDL), Typ 3.

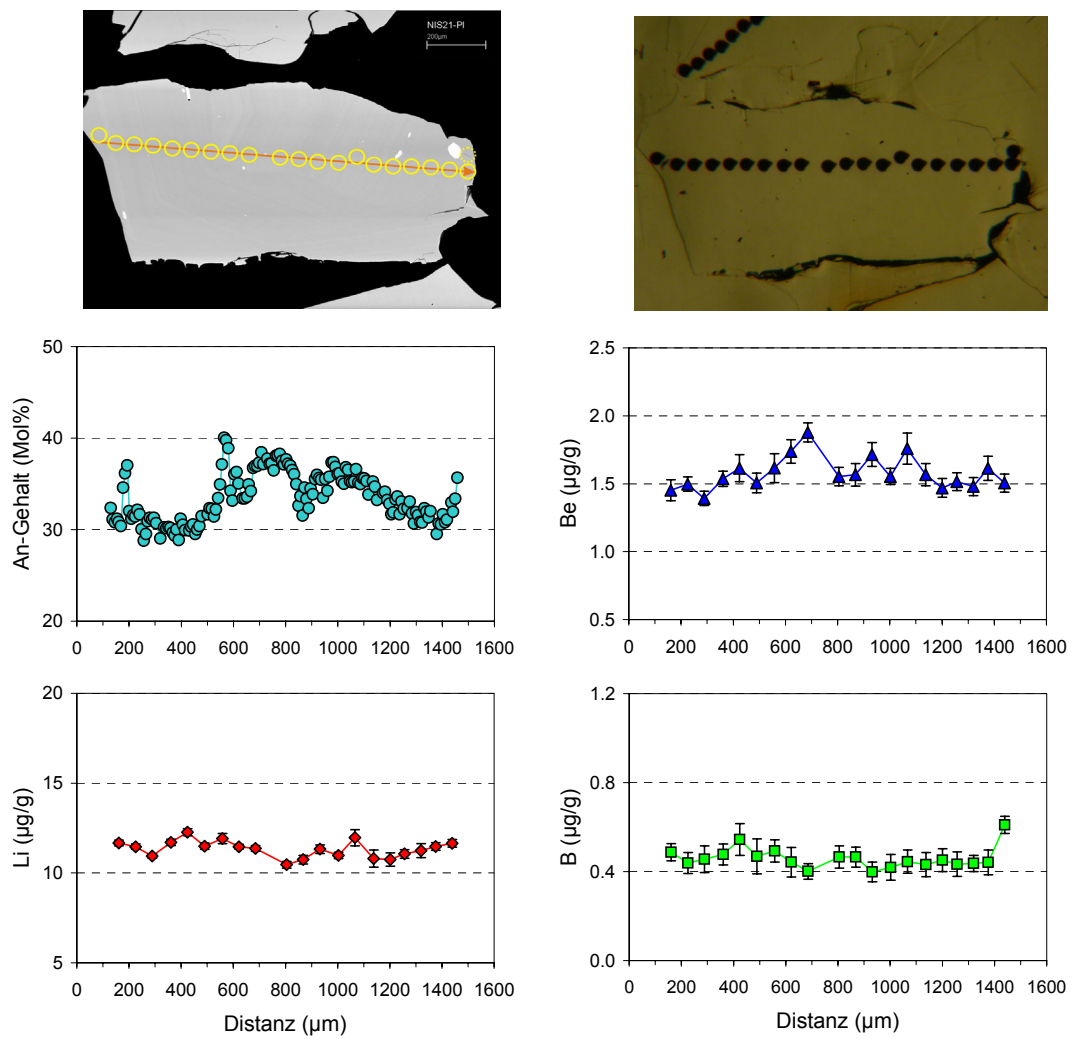
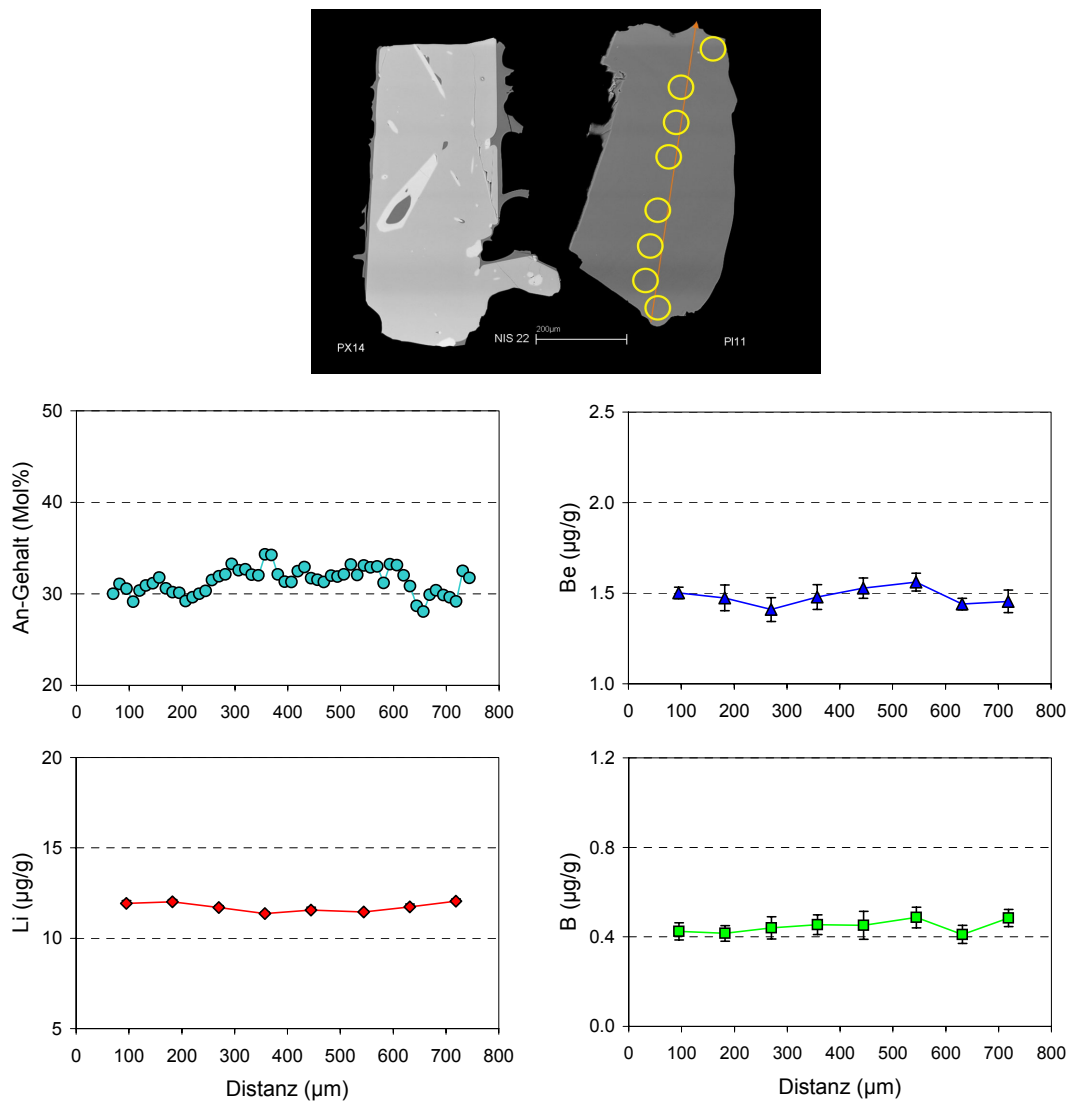


Abb. C.20. Plagioklas NIS21-P12 (LP), Typ 2a.



**Abb. C.21.** Plagioklas NIS21-P111 (LP), Typ 2a.

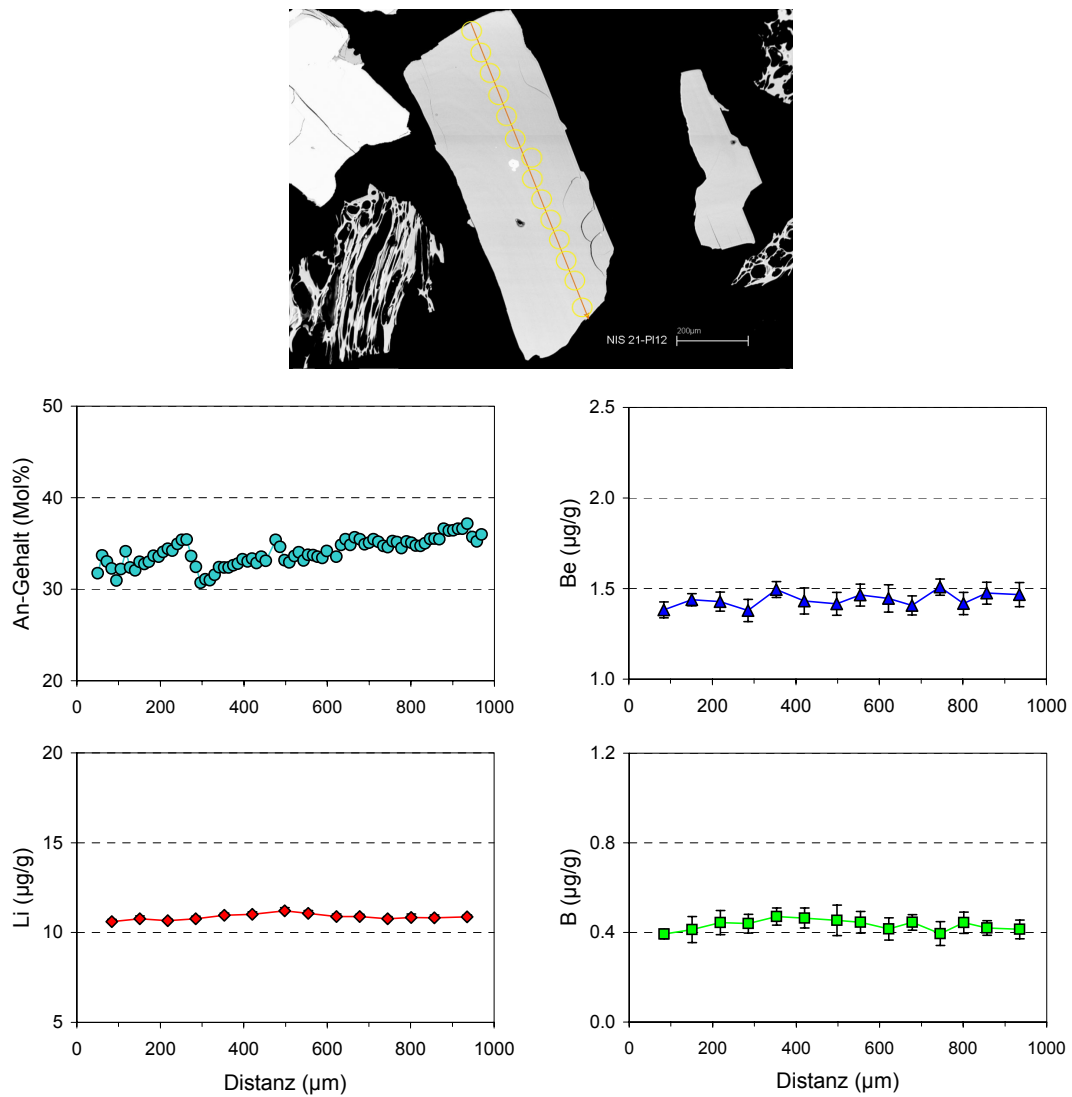
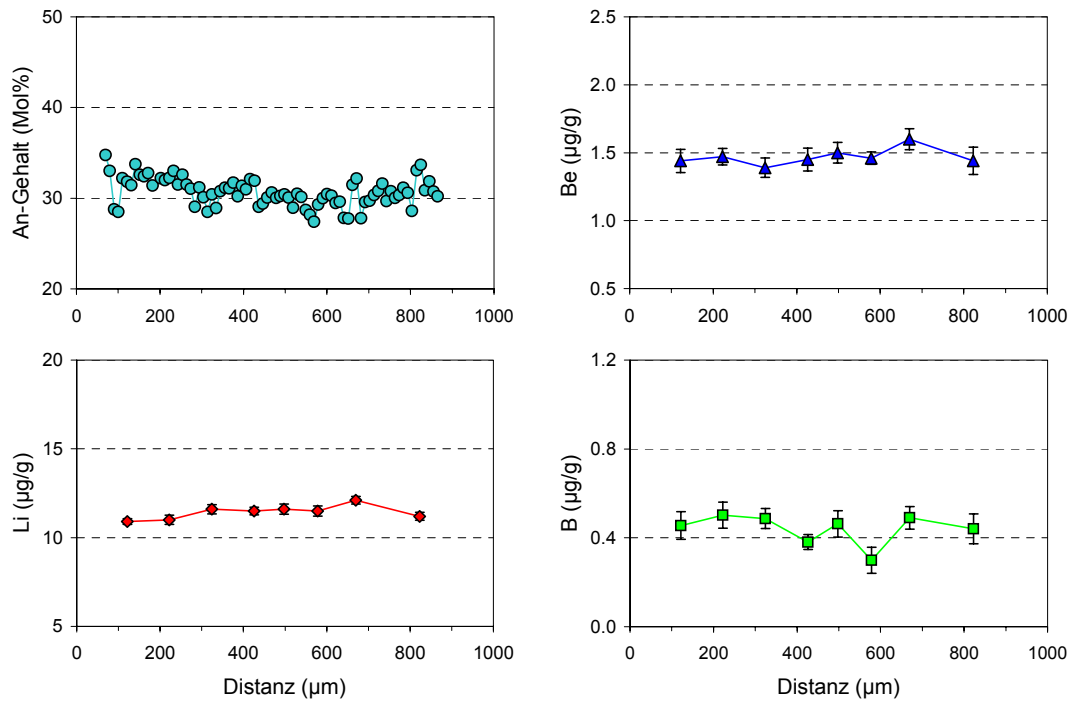
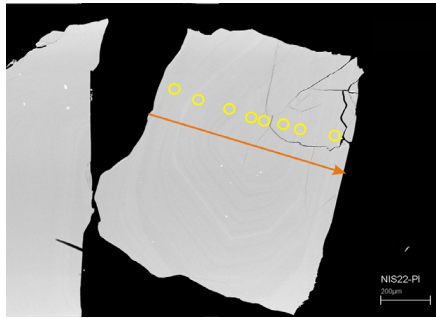
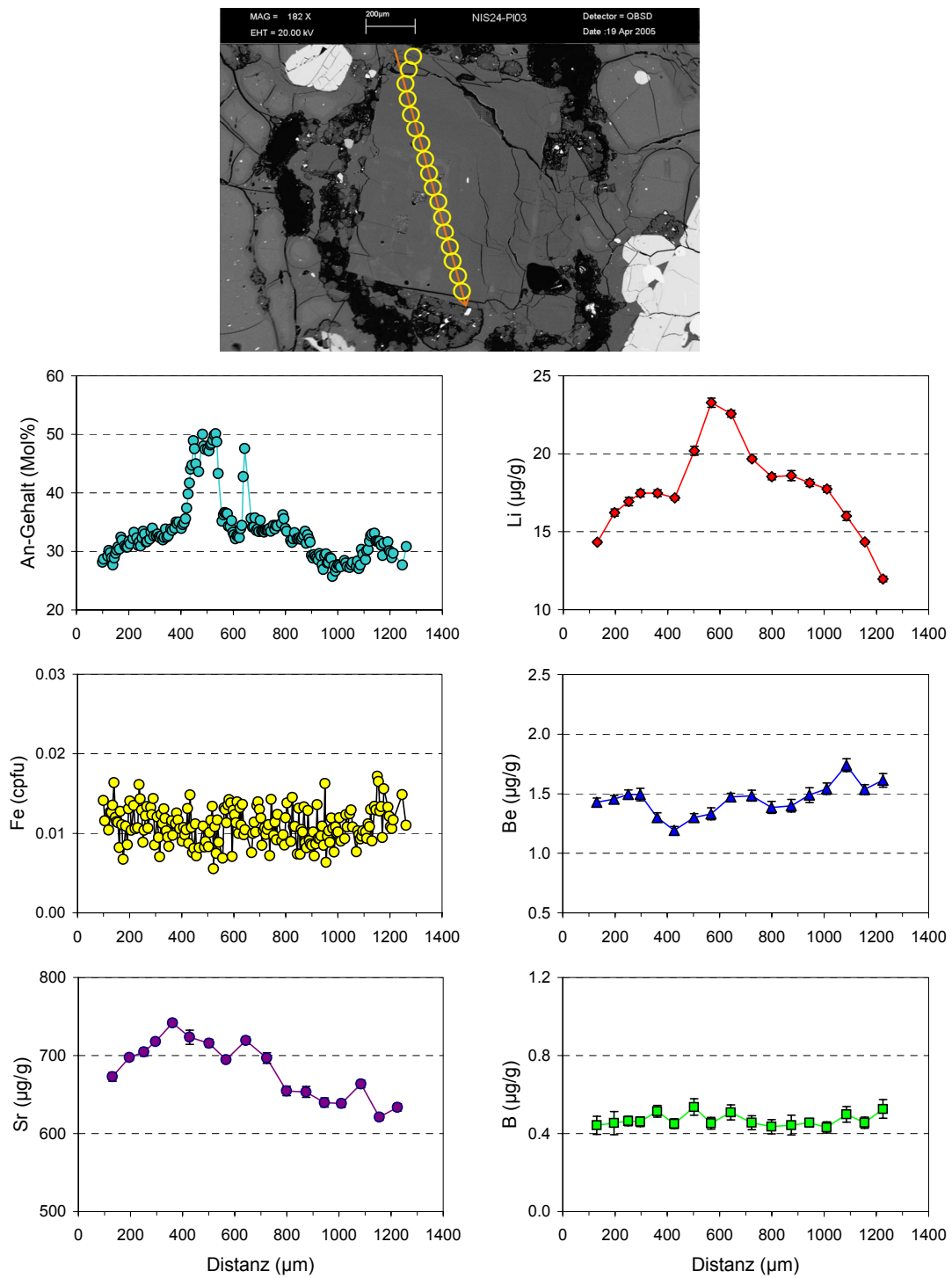


Abb. C.22. Plagioklas NIS21-P112 (LP), Typ 2a.

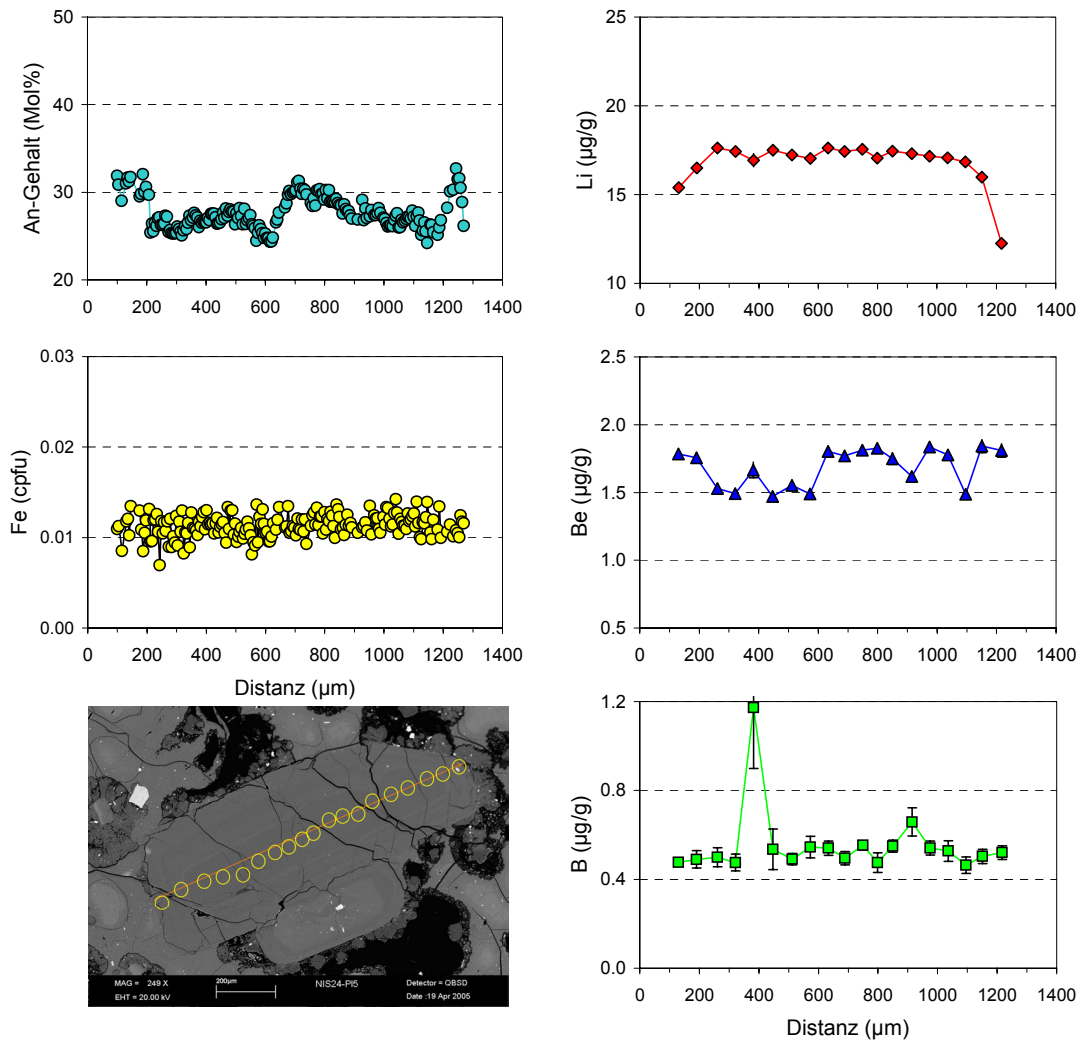


**Abb. C.23.** Plagioklas NIS22-P13 (LP), Typ 2a.

### C. Lithium, Beryllium, Bor, An- und Fe-Gehalt von weiteren Plagioklasen.

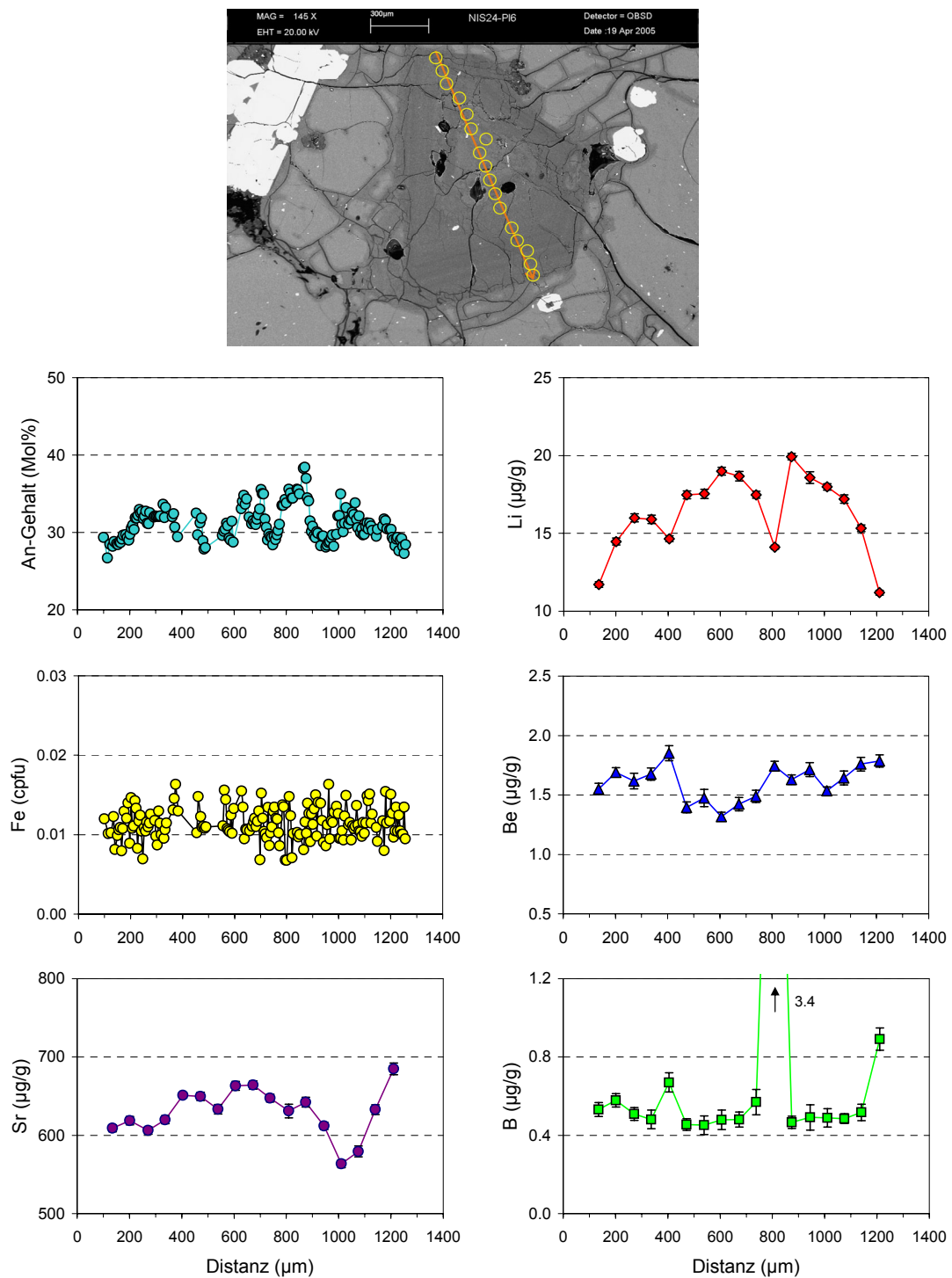


**Abb. C.24.** Plagioklas NIS24-PI3 (Nikia), Typ 3b.

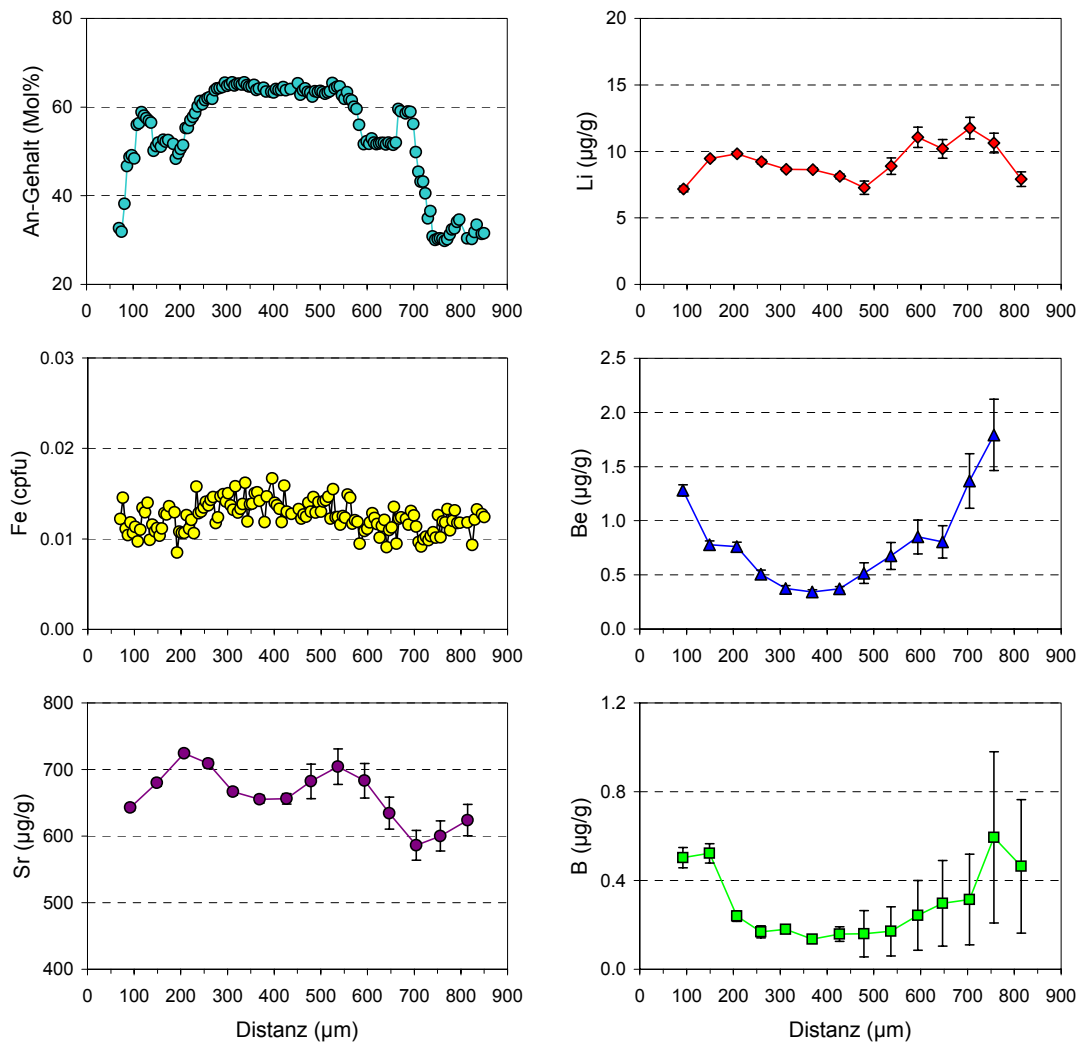
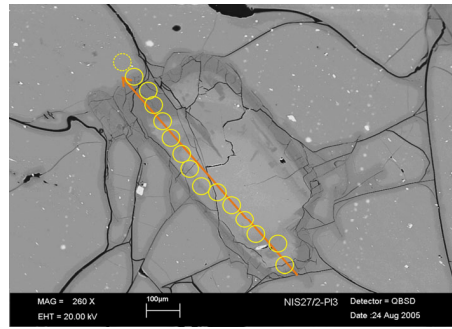


**Abb. C.25.** Plagioklas NIS24-PI5 (Nikia), Typ 2a-b.

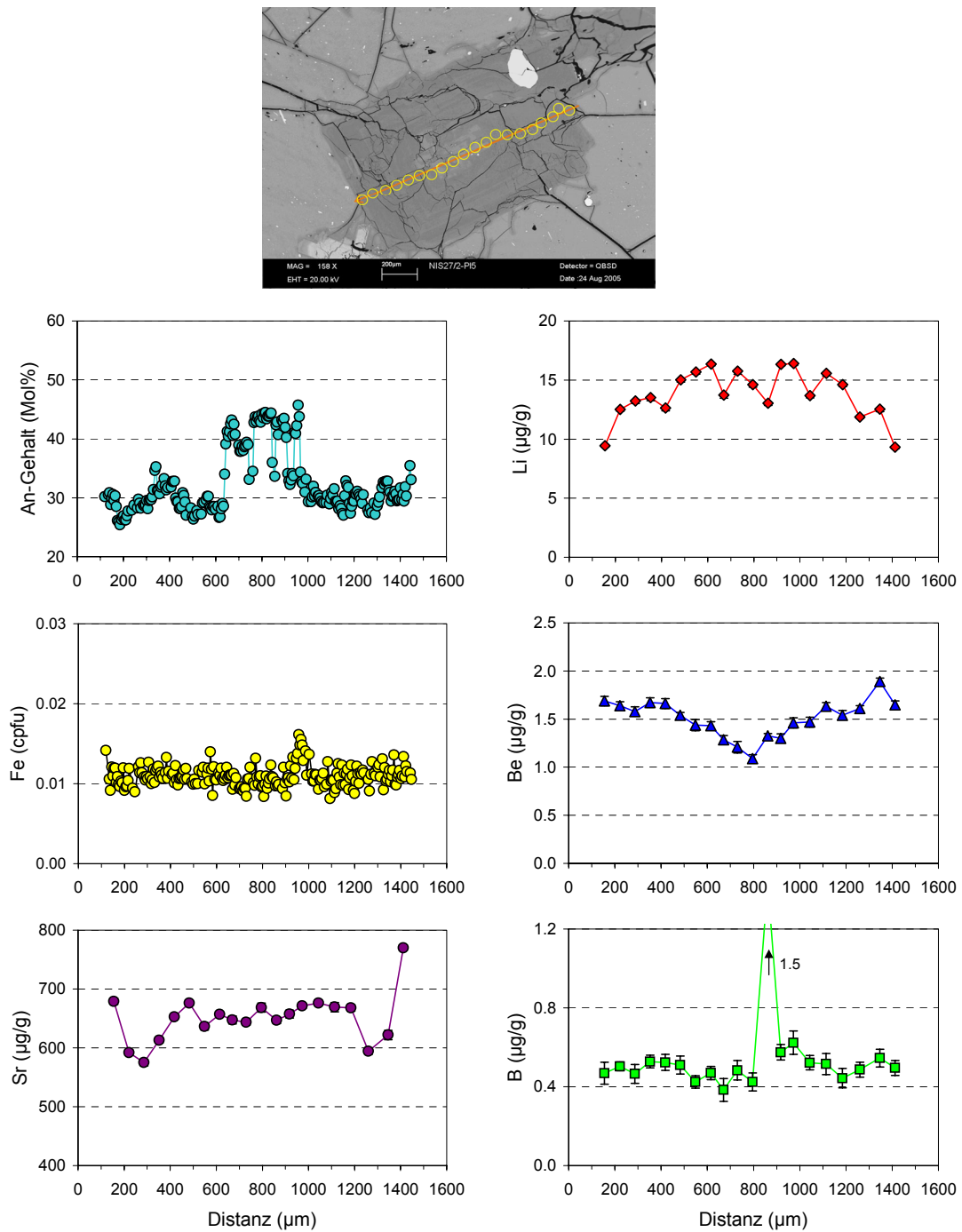




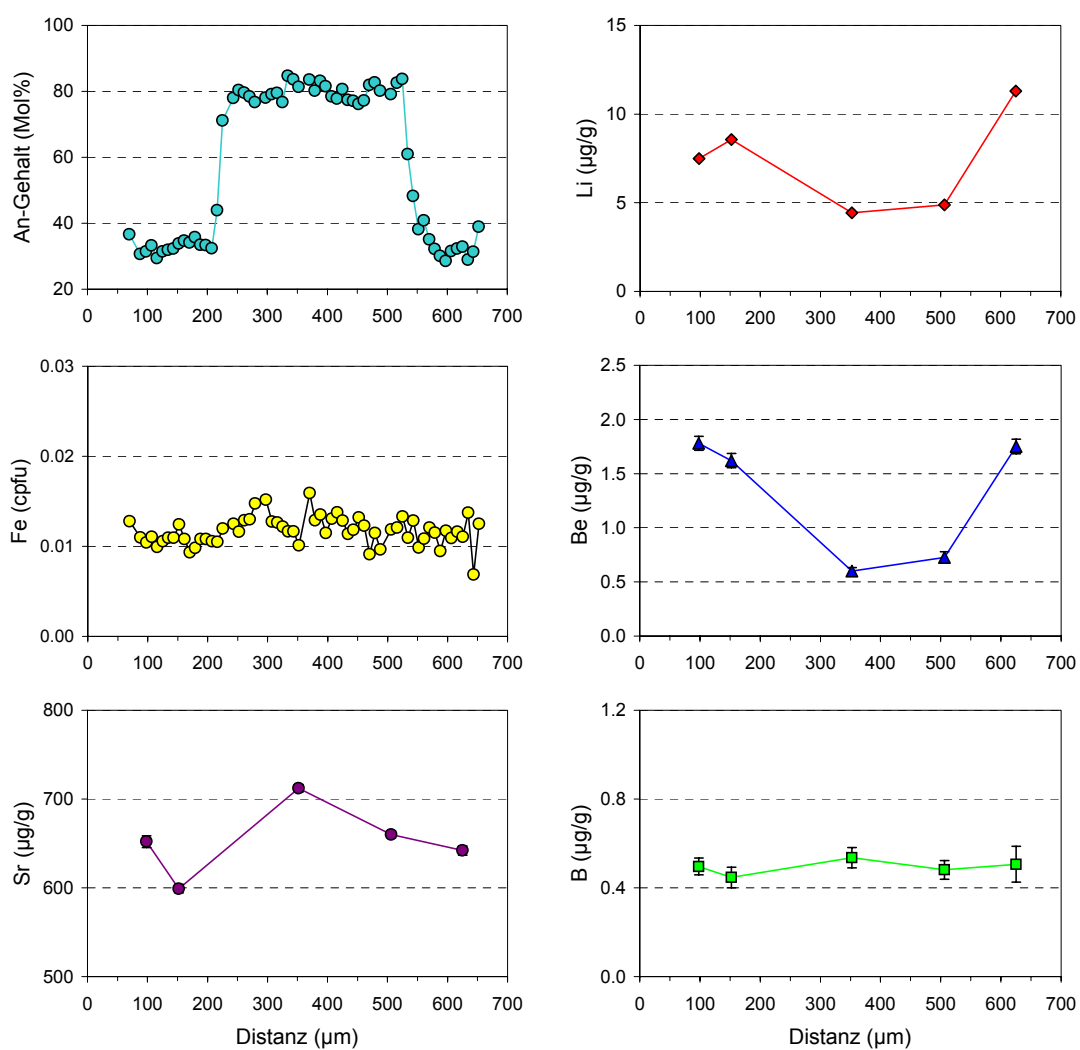
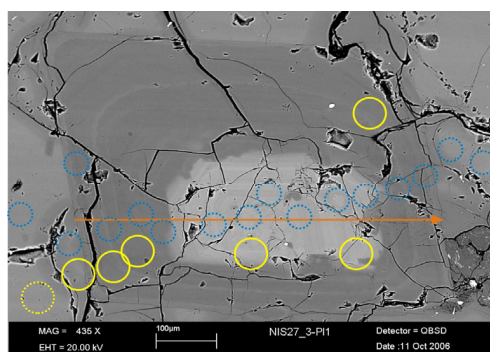
**Abb. C.26.** Plagioklas NIS24-Pl6 (Nikia), Typ 2a-b.



**Abb. C.27.** Plagioklas NIS27\_2-Pl3 (Nikia), Typ 1.



**Abb. C.28.** Plagioklas NIS27\_2-P15 (Nikia), Typ 3b-2b.



**Abb. C.29.** Plagioklas NIS27\_3-P11 (Nikia), Typ 3a.

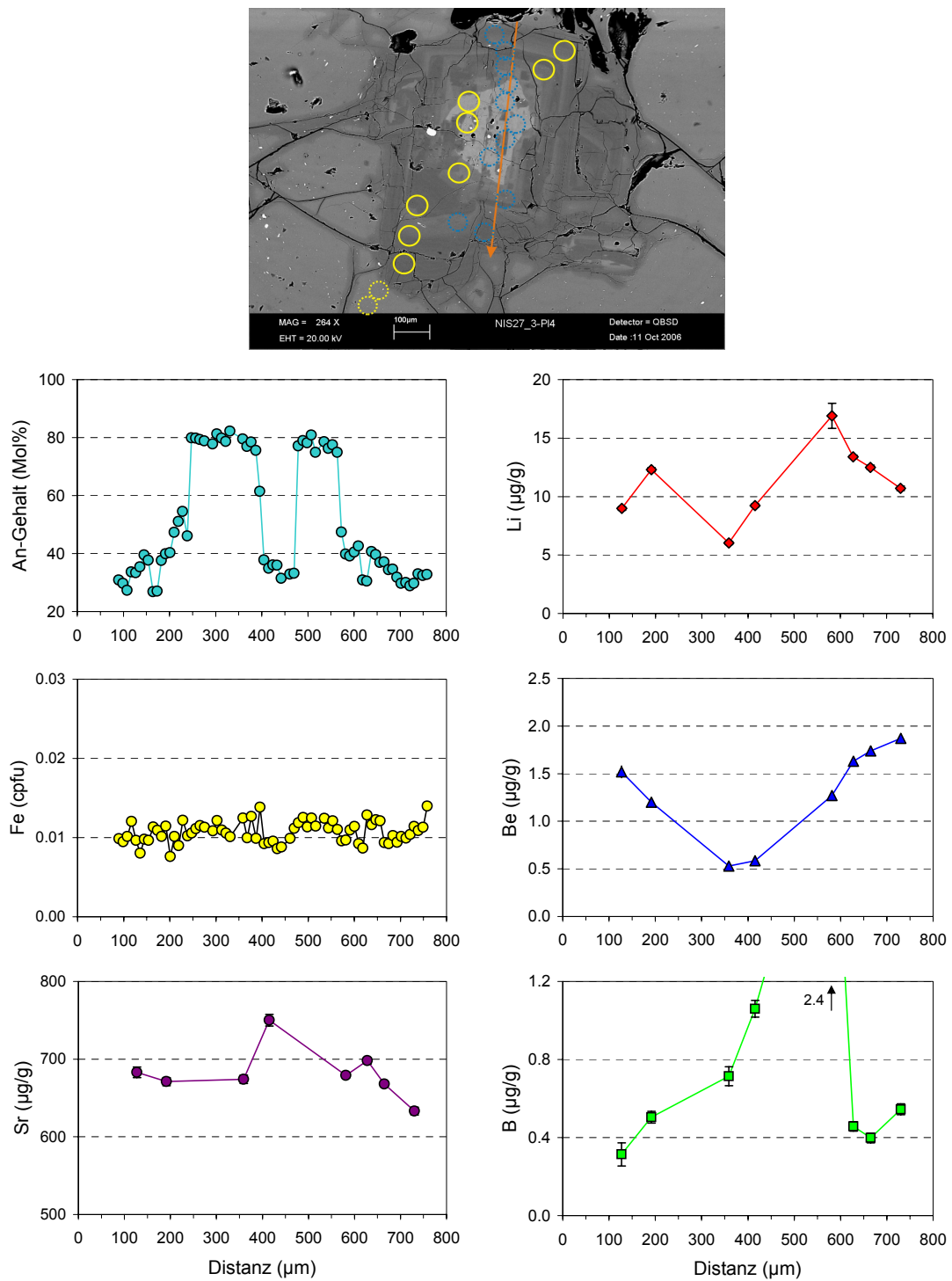
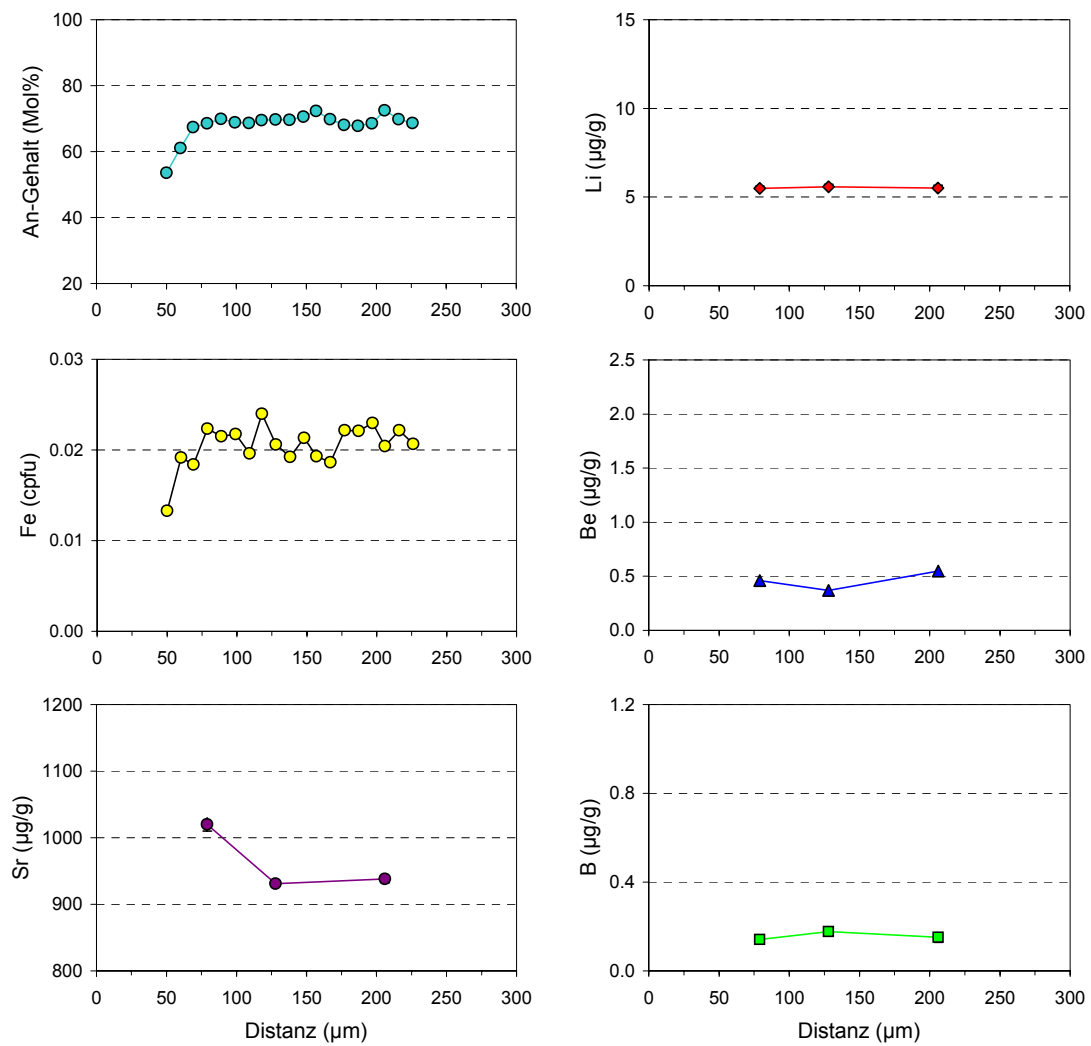
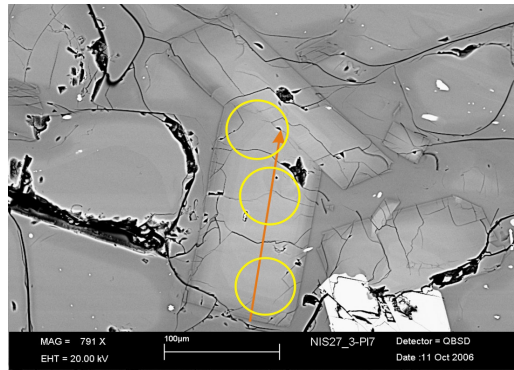
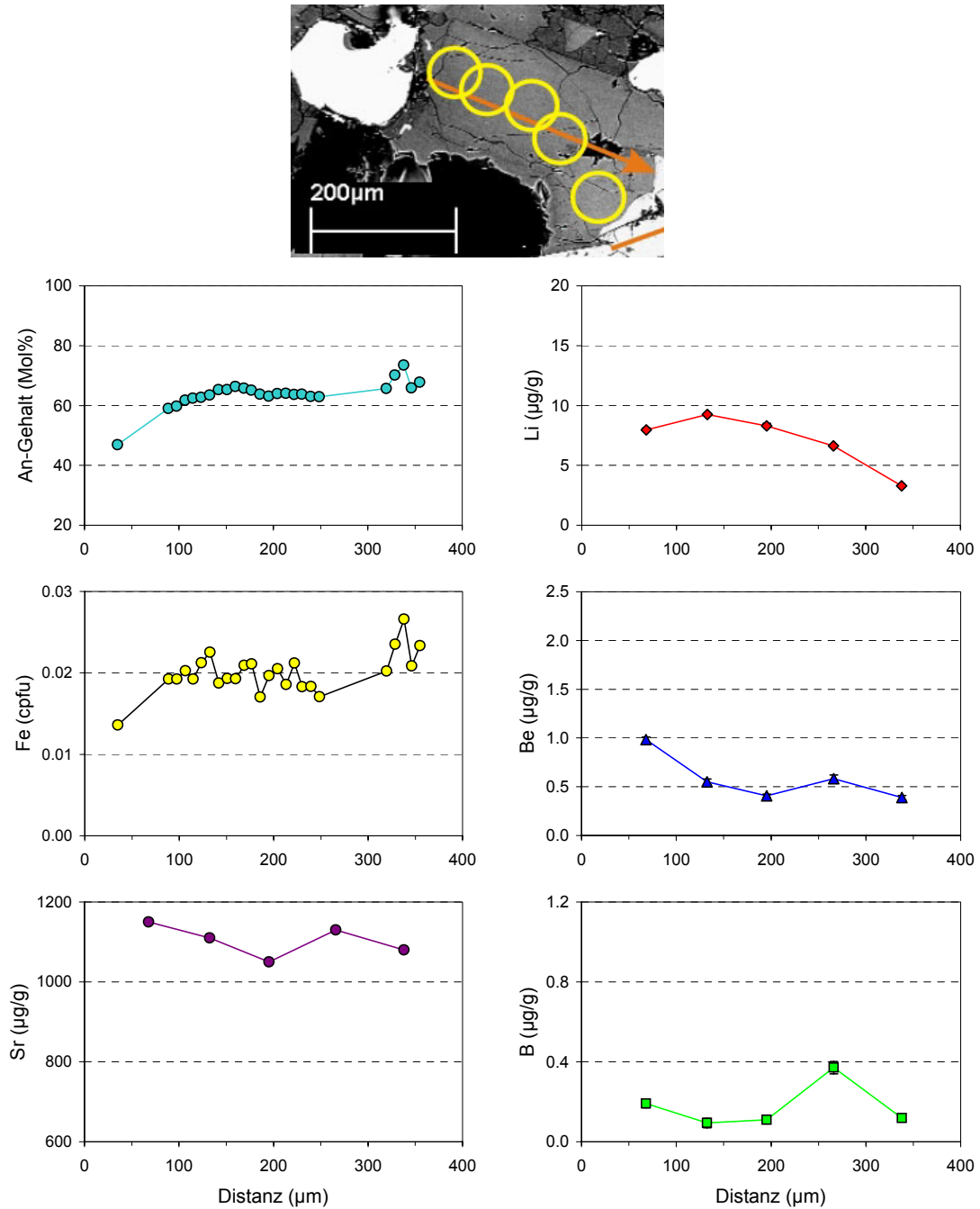


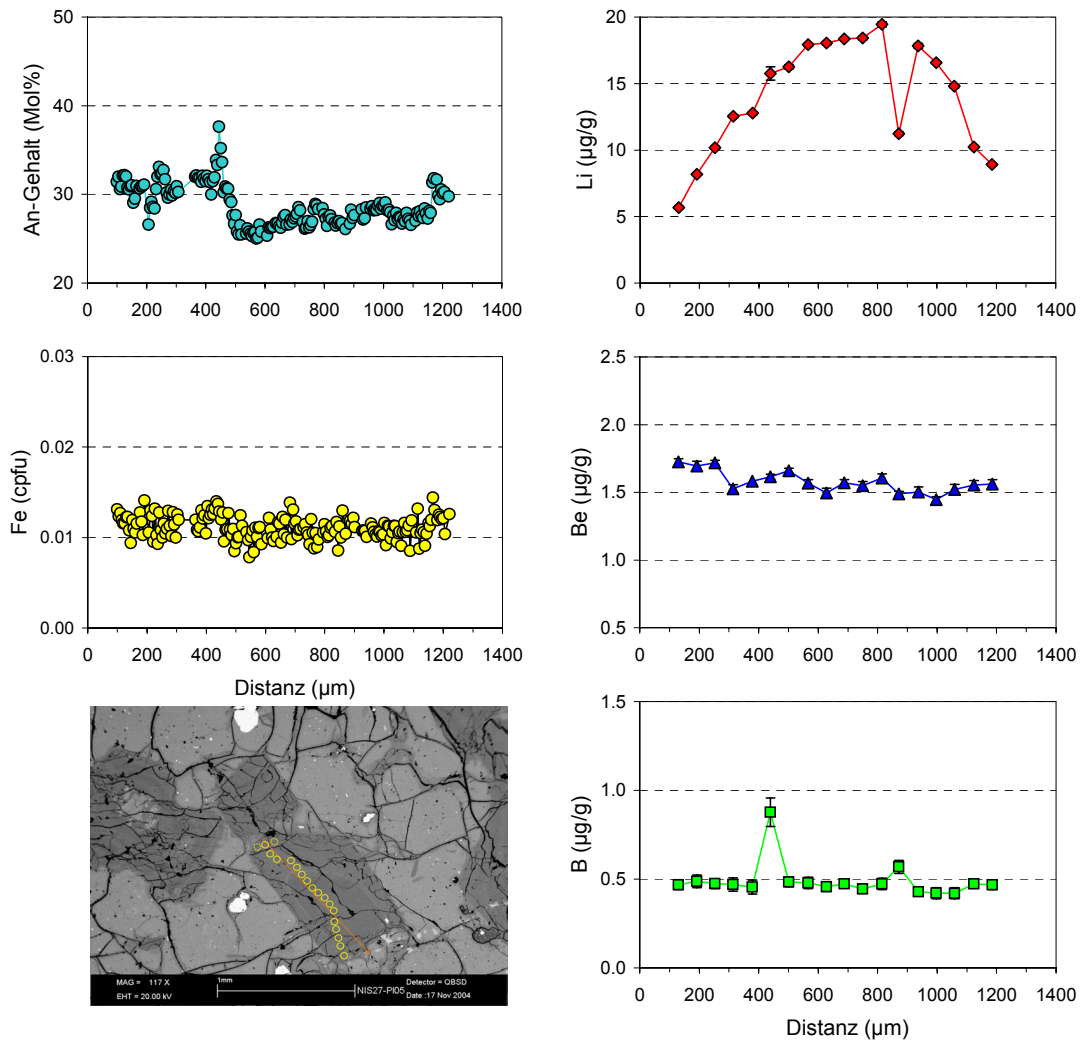
Abb. C.30. Plagioklas NIS27\_3-Pl4 (Nikia), Typ 3b.



**Abb. C.31.** Plagioklas NIS27\_3-Pl7 (Nikia), Typ 1.



**Abb. C.32.** Plagioklas NIS27\_3-Plenk (Nikia) Einschluss, Typ 1.



**Abb. C.33.** Plagioklas NIS27-PI5 (Nikia), Typ 2a-b.



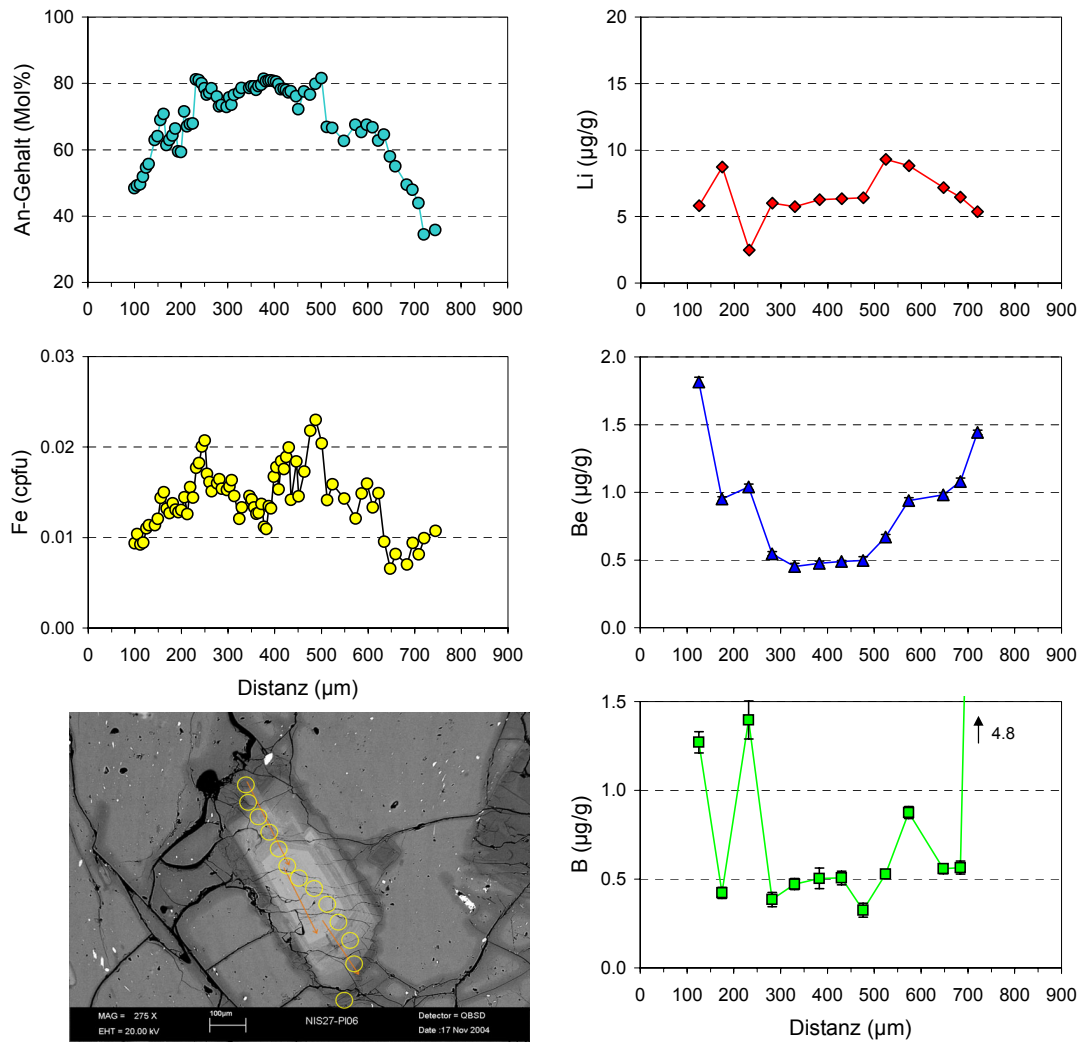
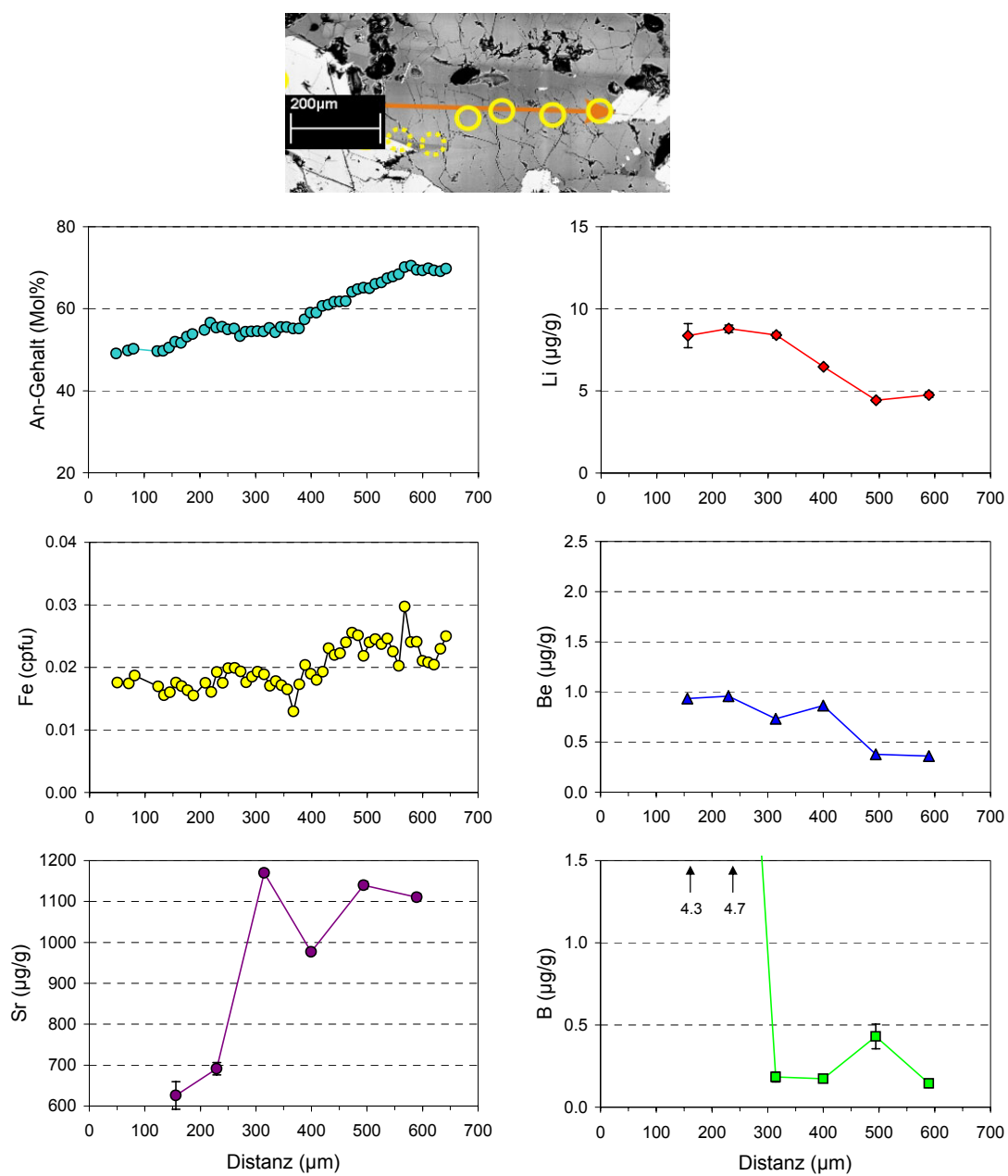


Abb. C.34. Plagioklas NIS27-PI6 (Nikia), Typ 1.



**Abb. C.35.** Plagioklas NIS28-Plenk (Nikia) Einschluss, Typ 1.

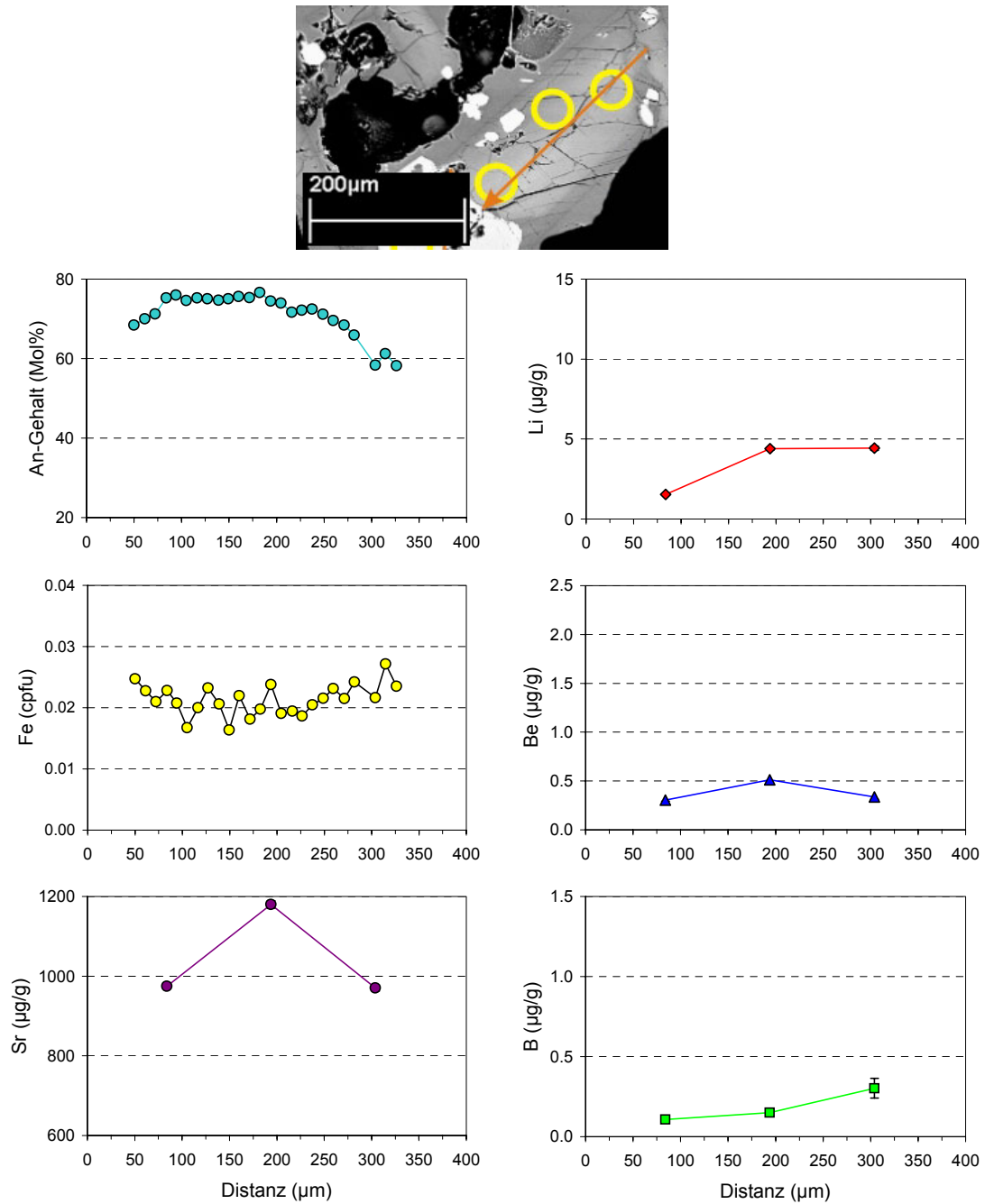
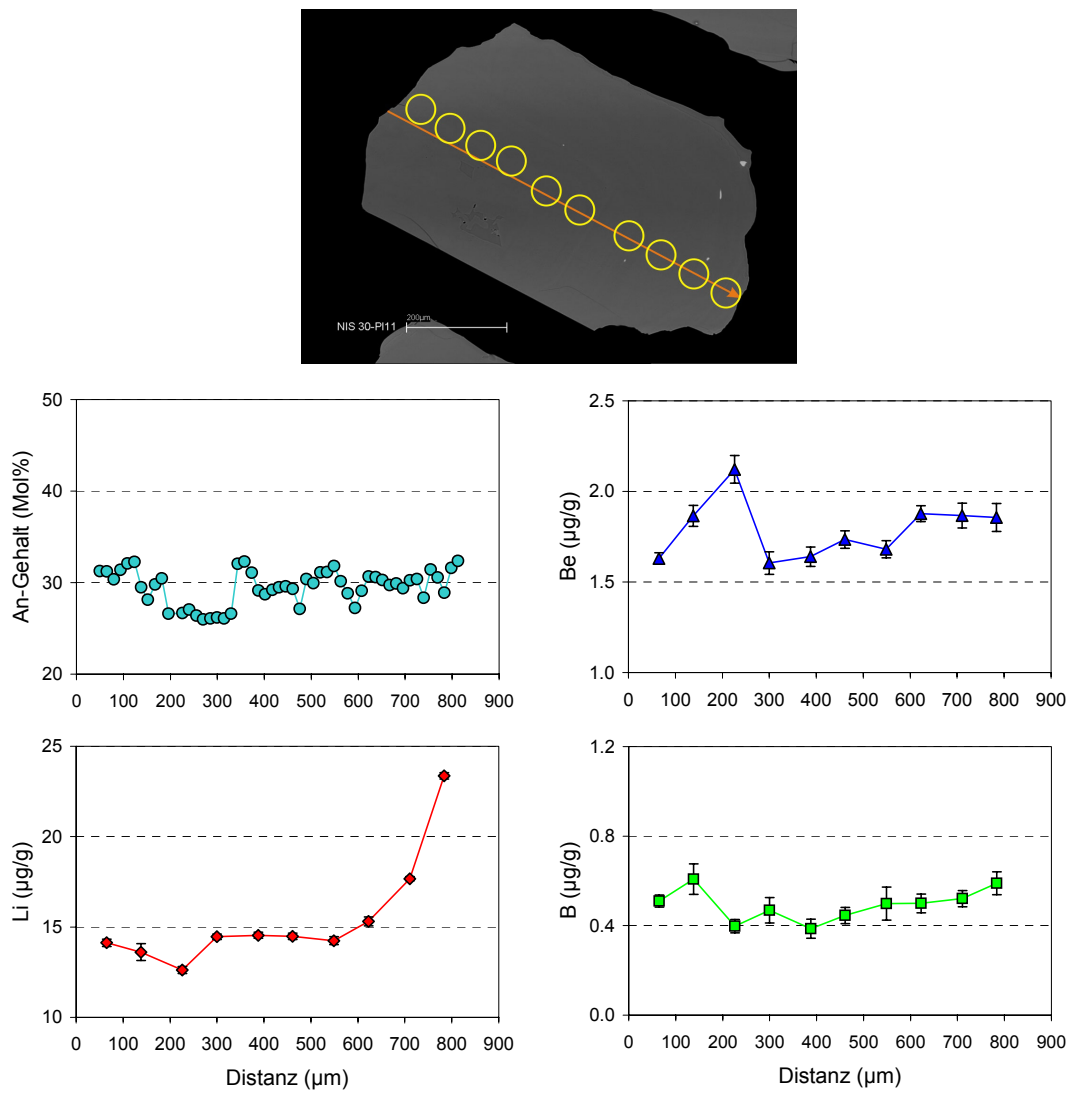
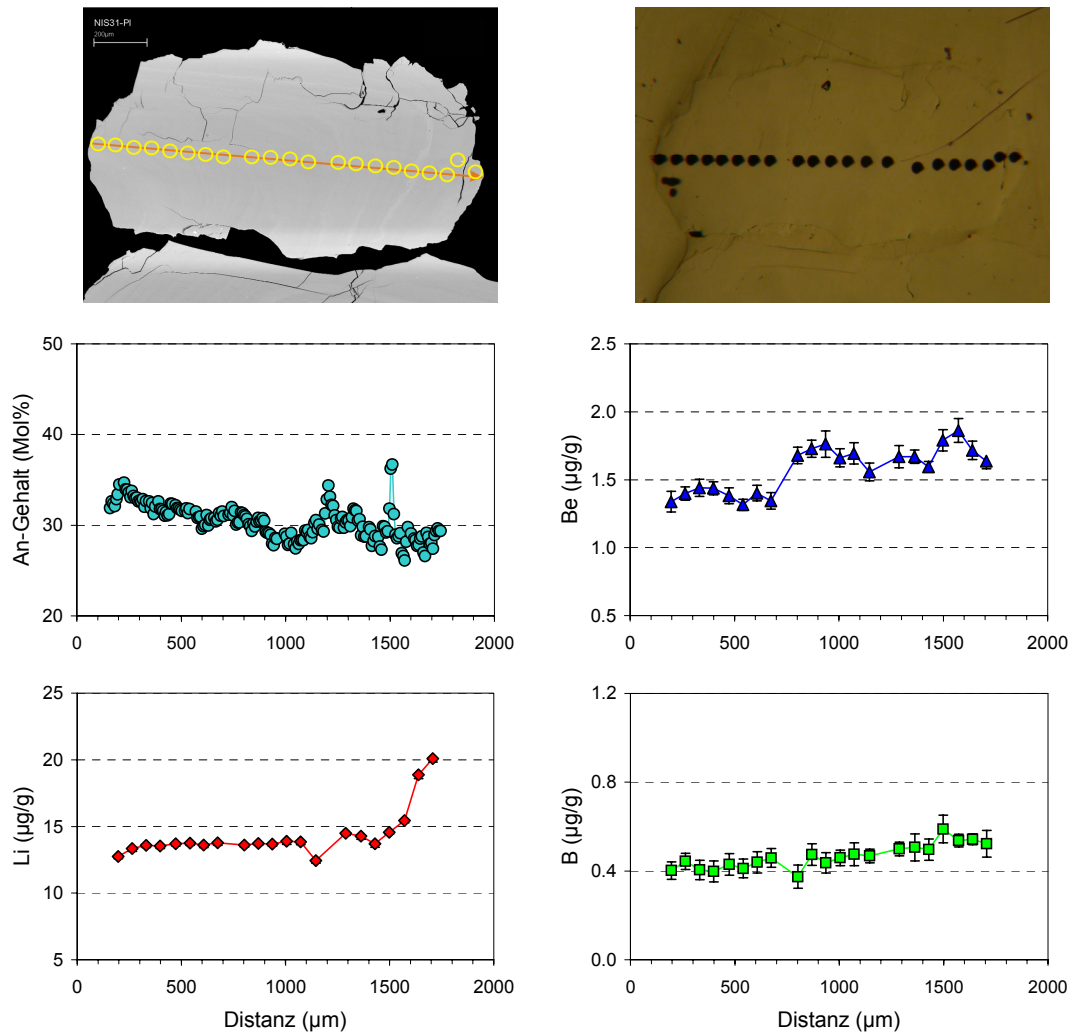


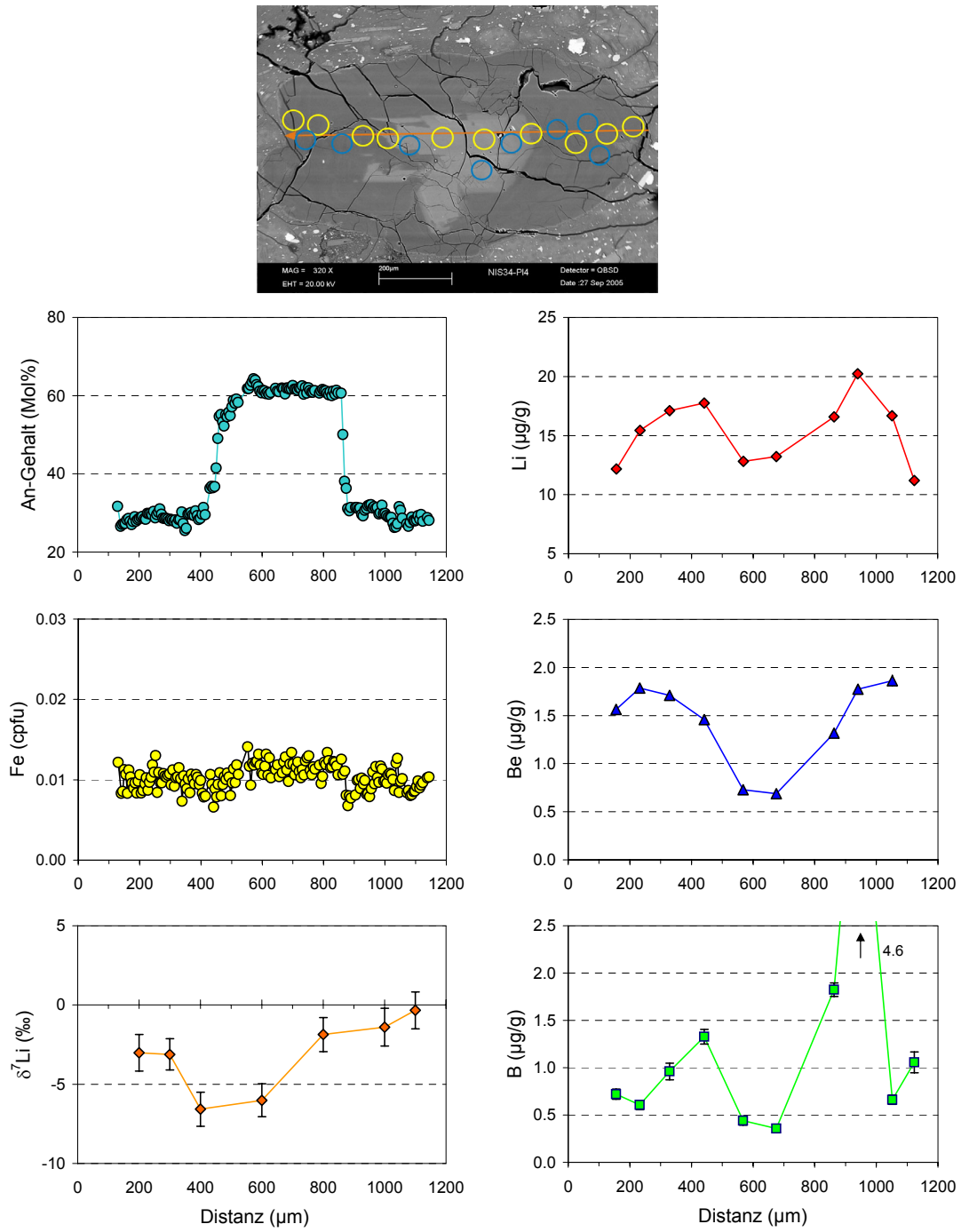
Abb. C.36. Plagioklas NIS28-Plenk (Nikia), Typ 1.



**Abb. C.37.** Plagioklas NIS30-P111 (UP), Typ 2a.



**Abb. C.38.** Plagioklas NIS31-PI3 (UP), Typ 2a.



**Abb. C.39.** Plagioklas NIS34-PI4 (PCD), Typ 3a.

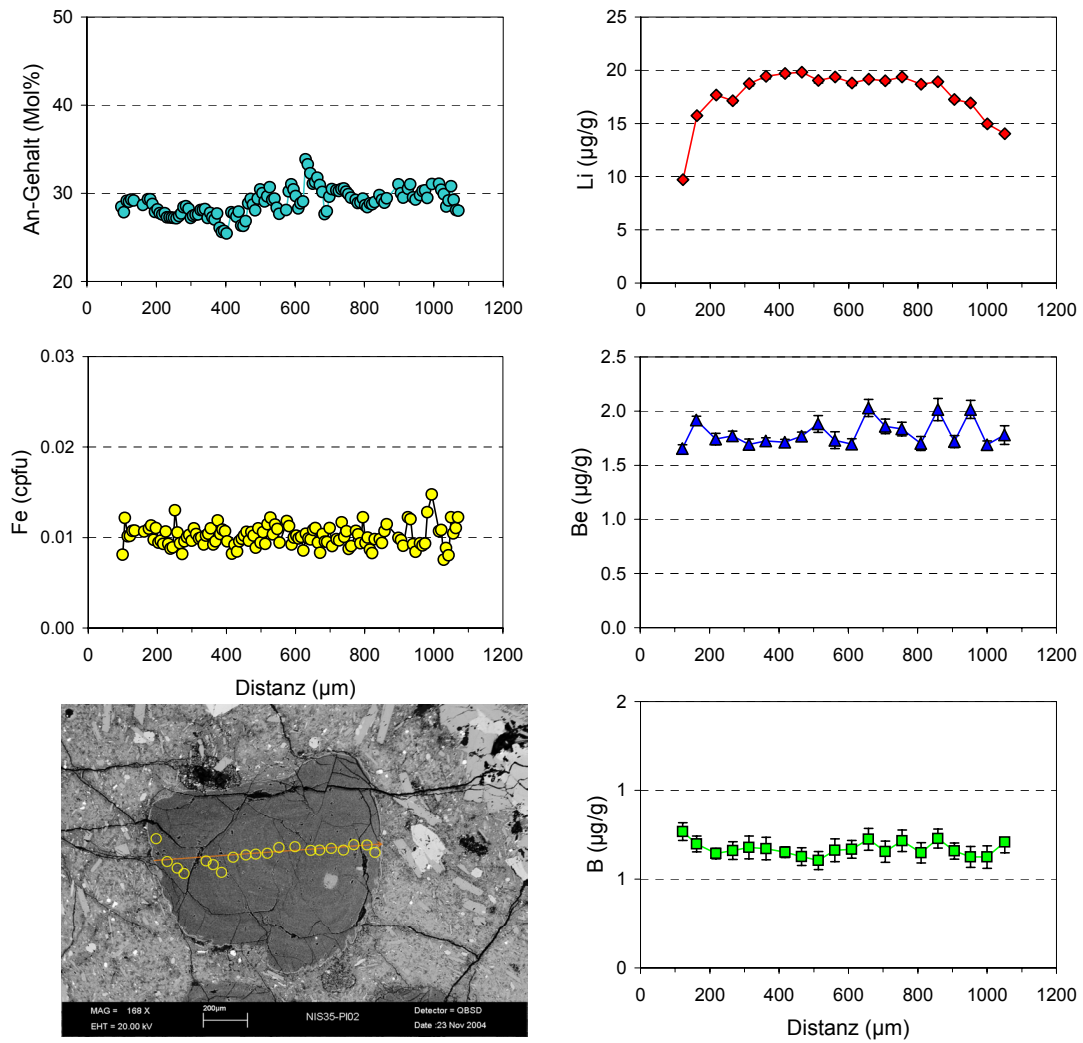
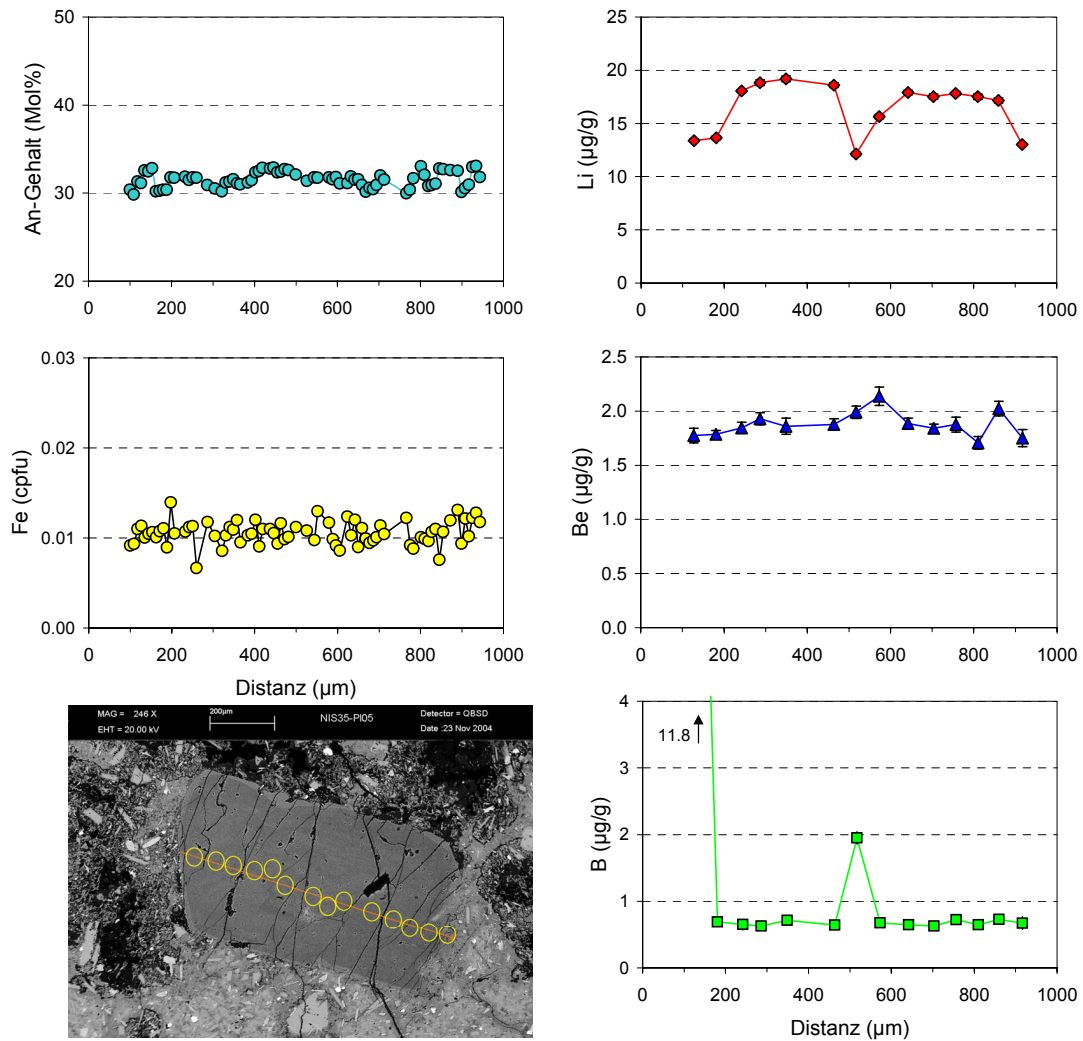


Abb. C.40. Plagioklas NIS35-Pl2 (PCD), Typ 2a-b.



**Abb. C.41.** Plagioklas NIS35-P15 (PCD), Typ 2a.



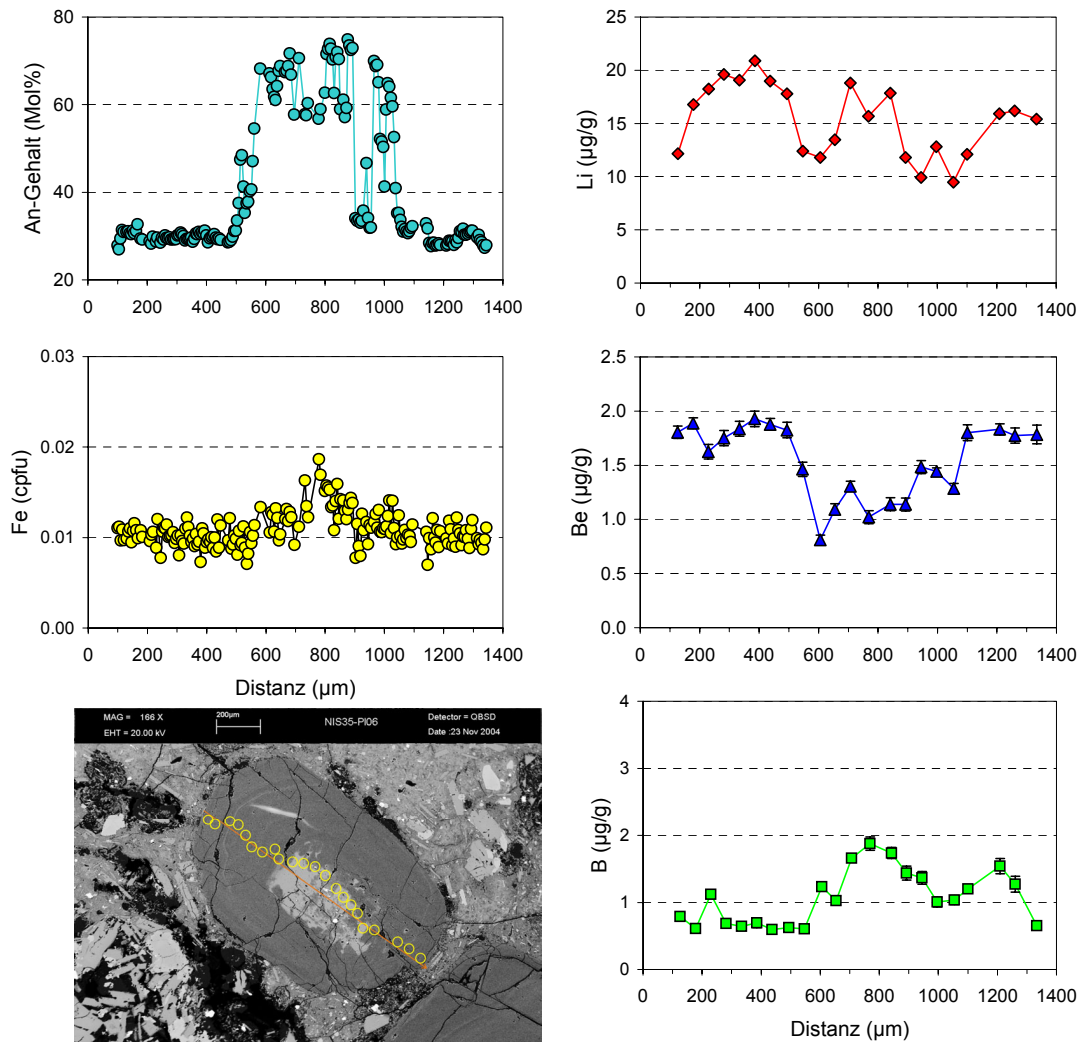
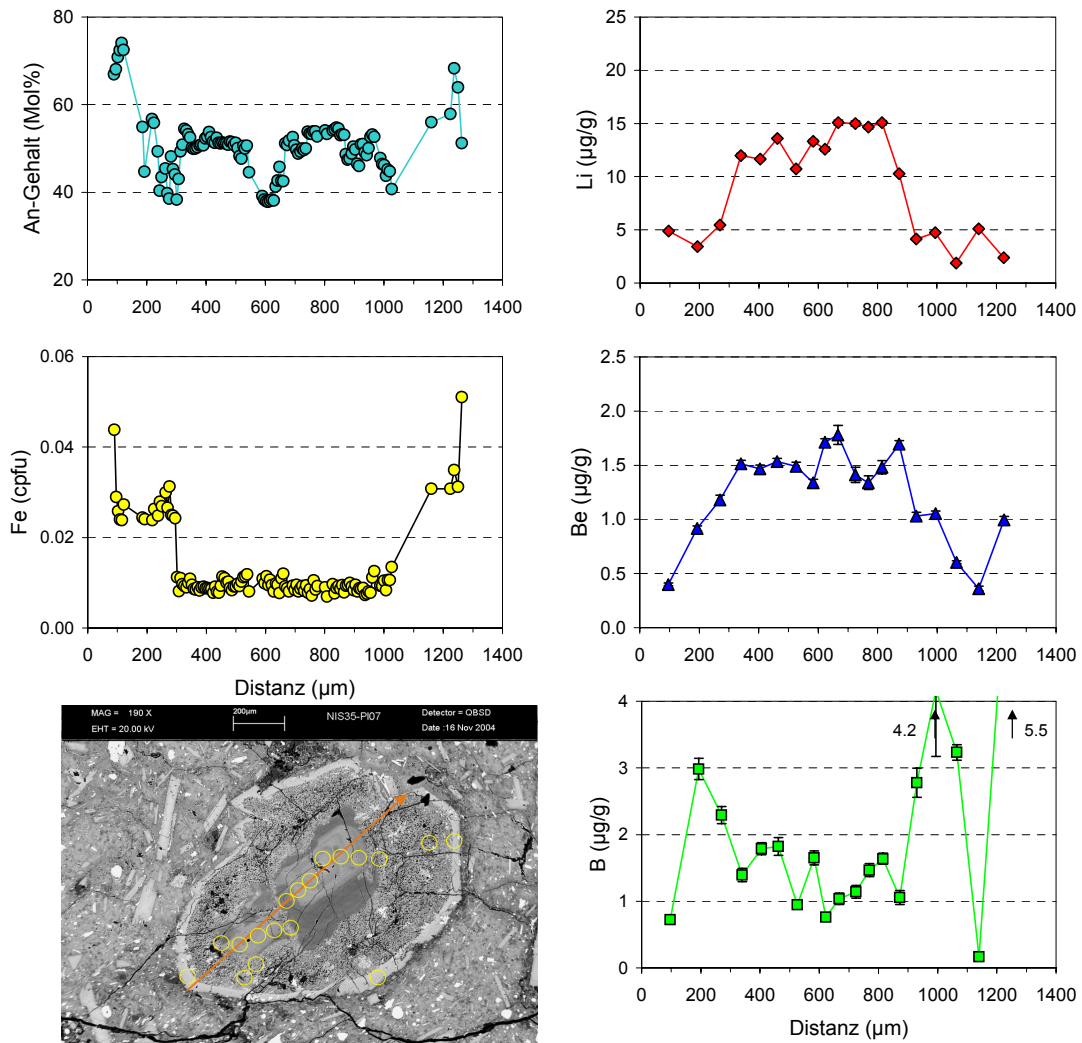


Abb. C.42. Plagioklas NIS35-Pl6 (PCD), Typ 3b.



**Abb. C.43.** Plagioklas NIS35-PI7 (PCD), Typ 4b.

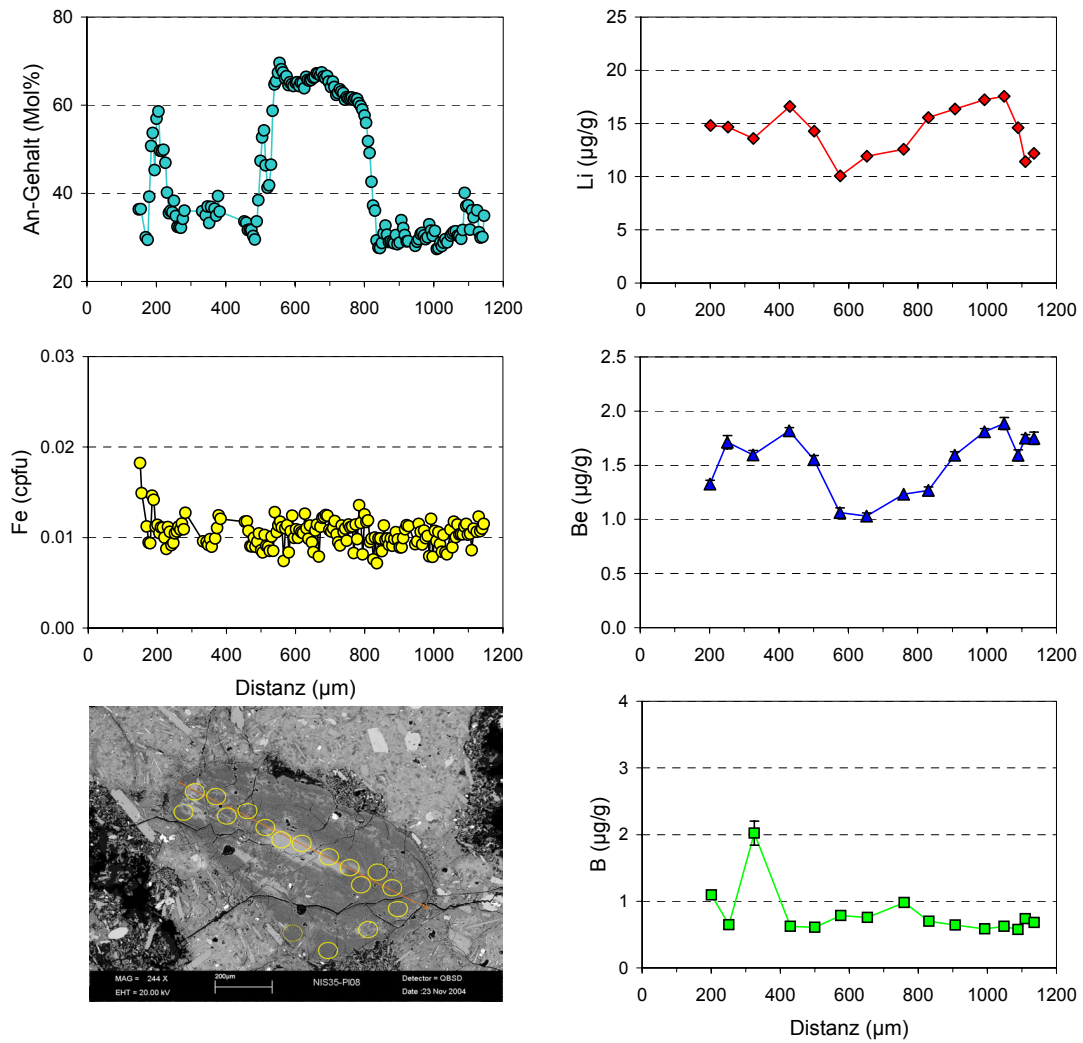
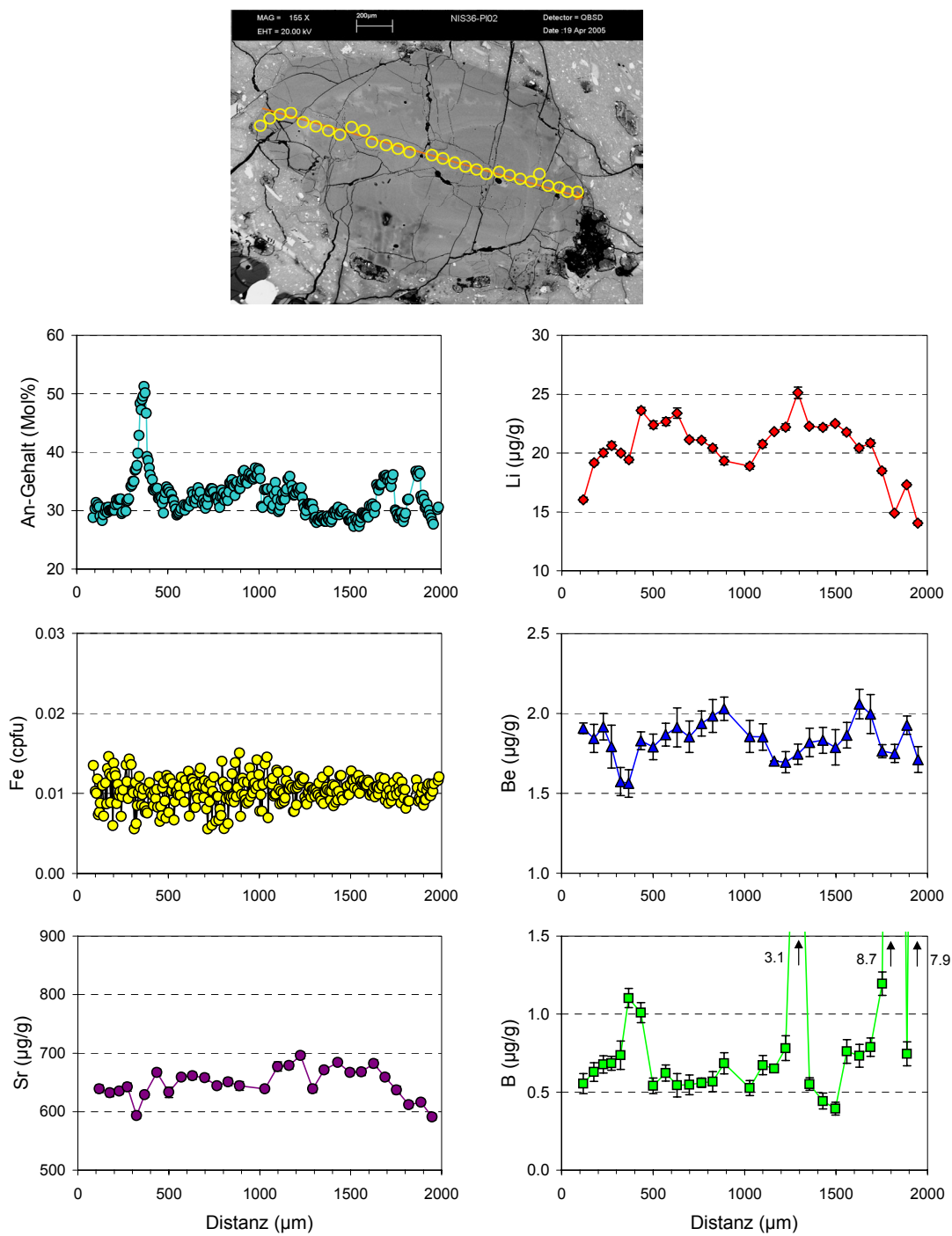


Abb. C.44. Plagioklas NIS35-PI8 (PCD), Typ 3b.



**Abb. C.45.** Plagioklas NIS36-PI2a (PCD), Typ 2b.

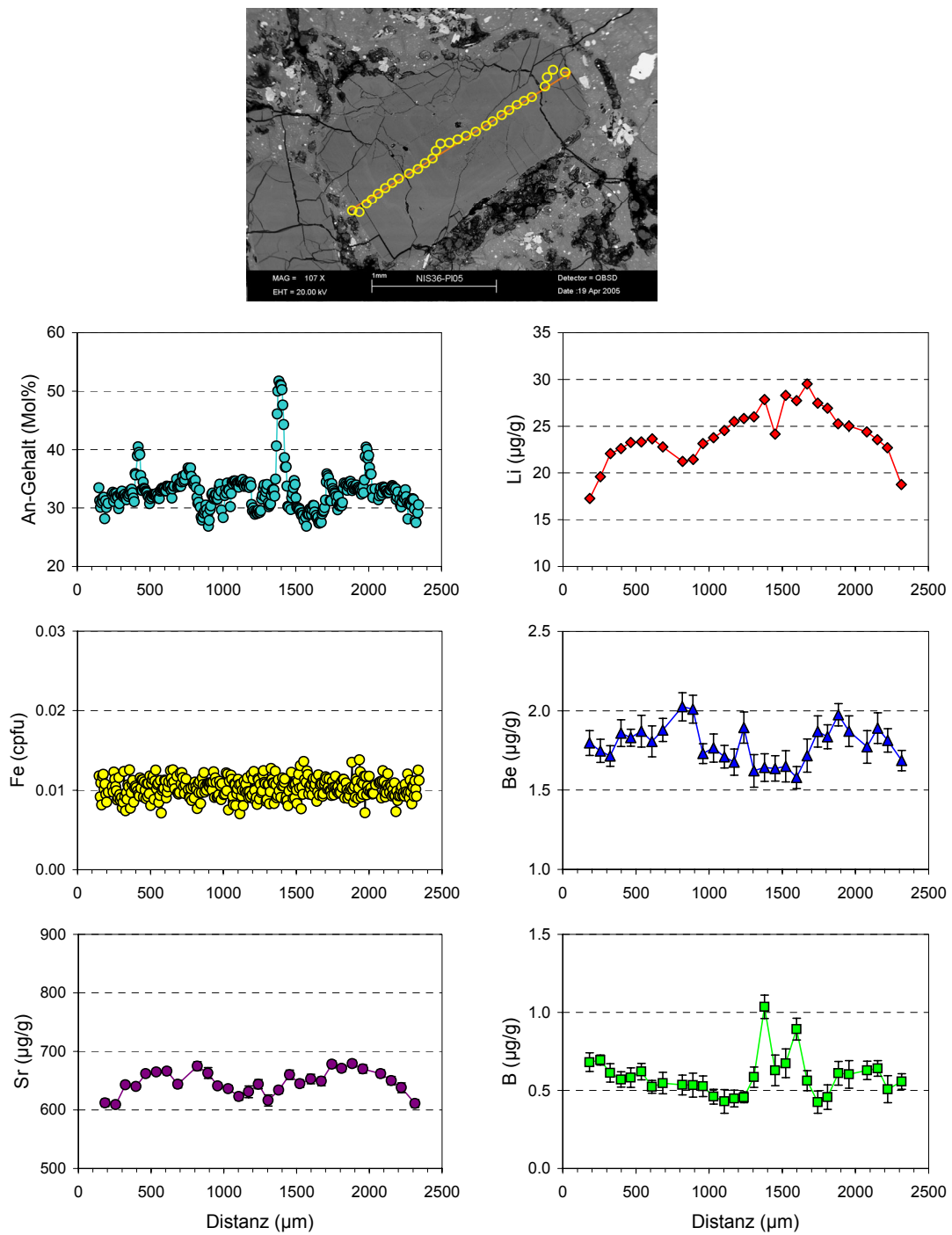
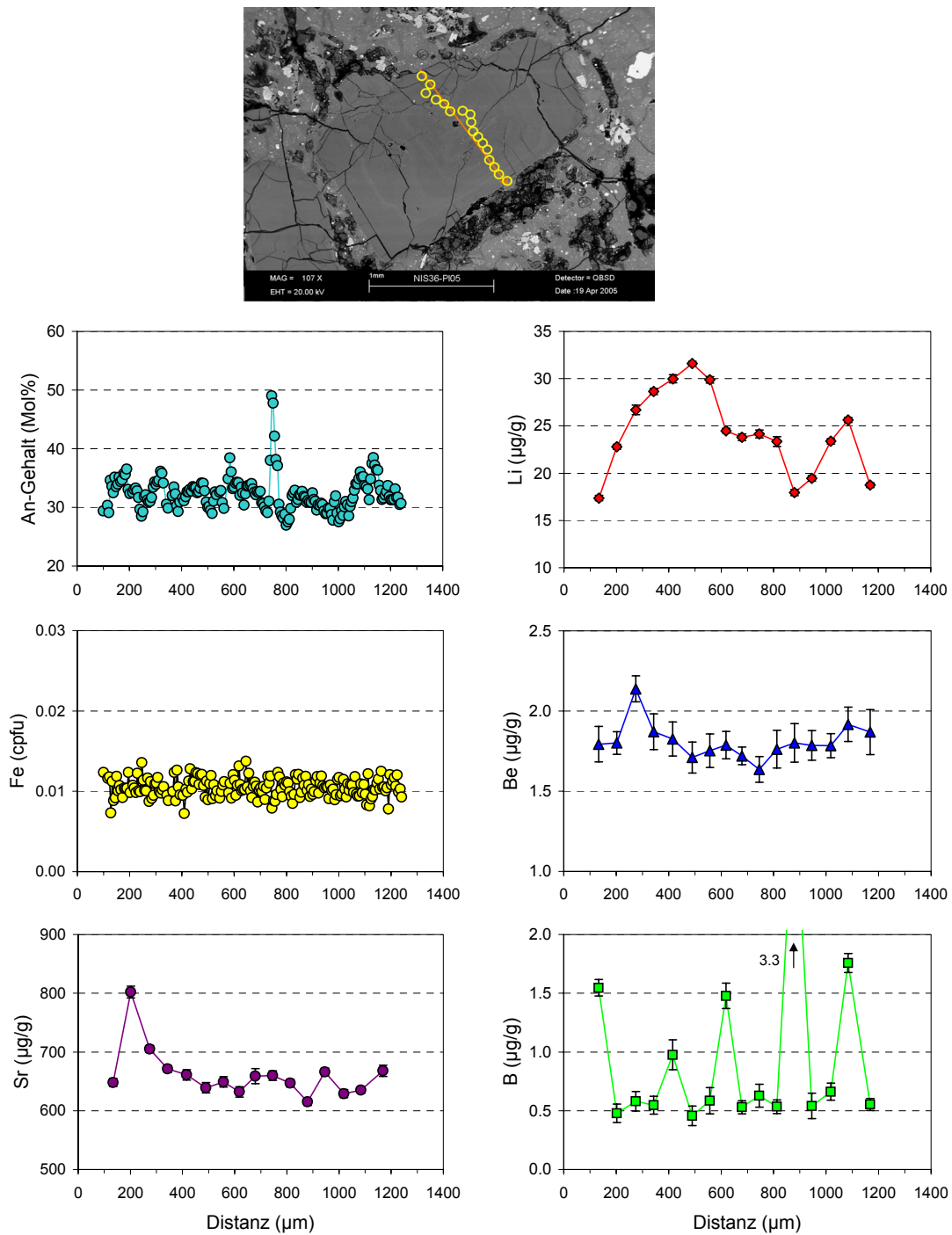


Abb. C.46. Plagioklas NIS36-P15a (PCD), Typ 3b.



**Abb. C.47.** Plagioklas NIS36-PI5b (PCD), Typ 2-3b.

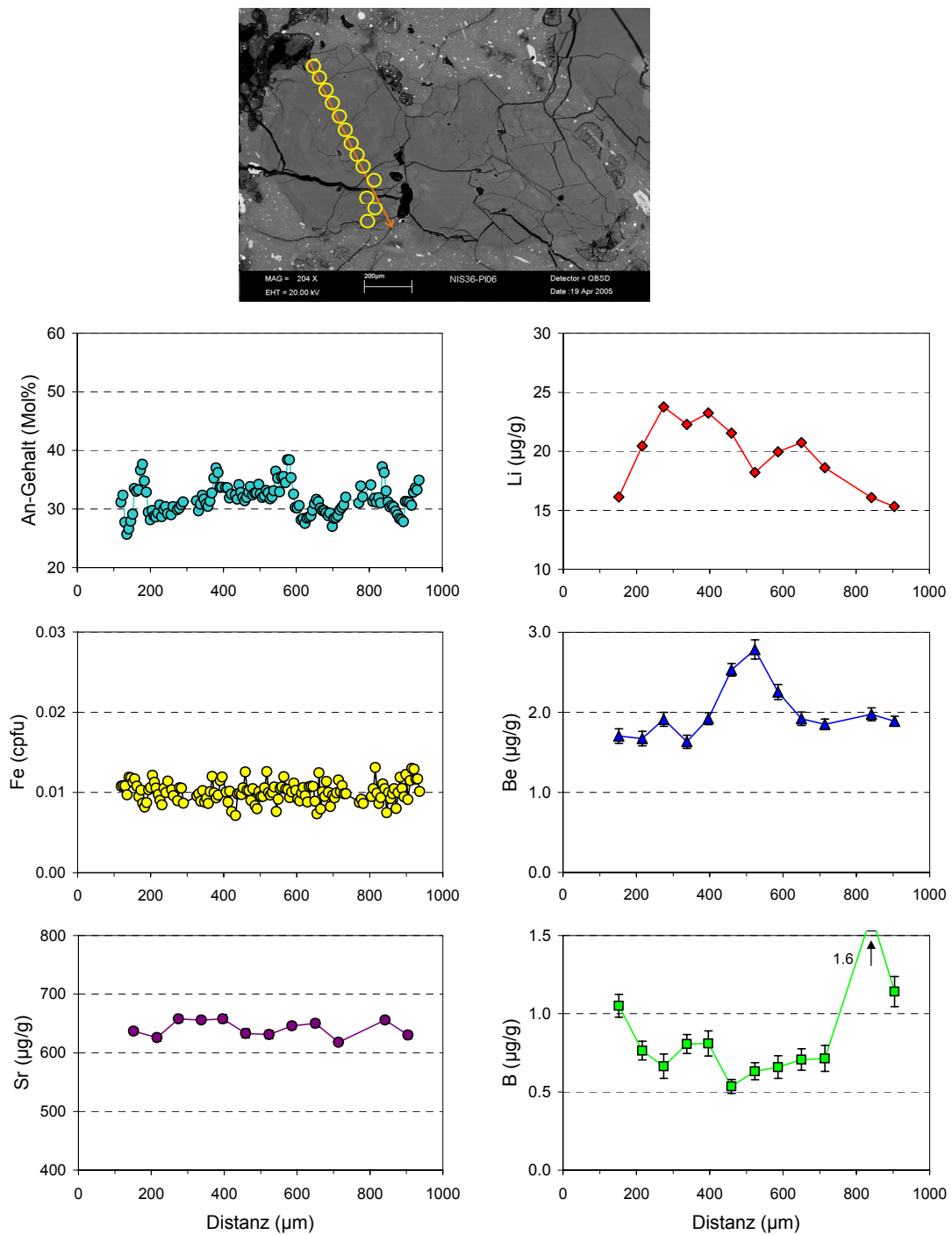
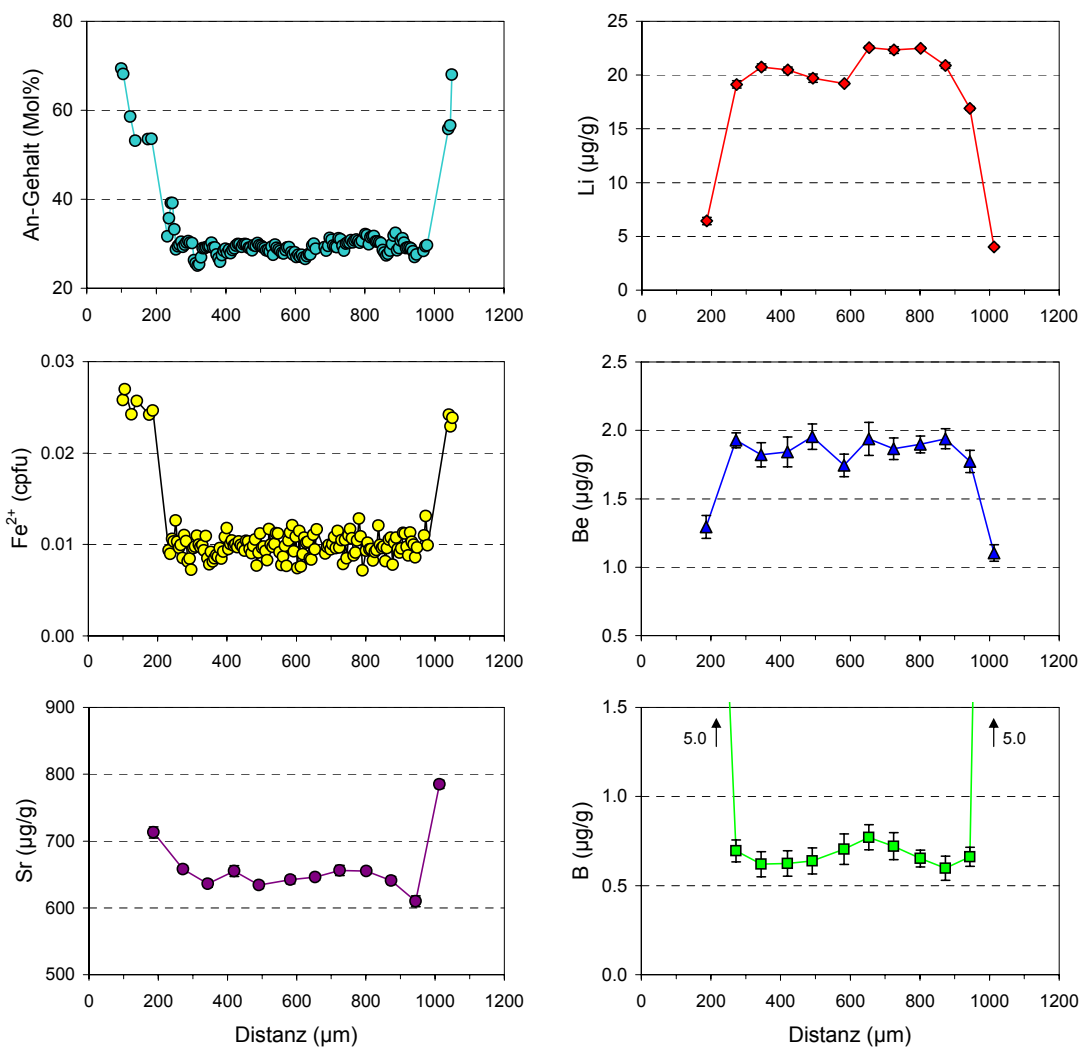
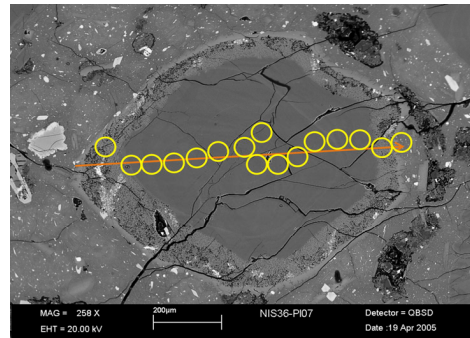


Abb. C.48. Plagioklas NIS36-PI6 (PCD), Typ 2b.



**Abb. C.49.** Plagioklas NIS36-PI7a (PCD), Typ 4b.



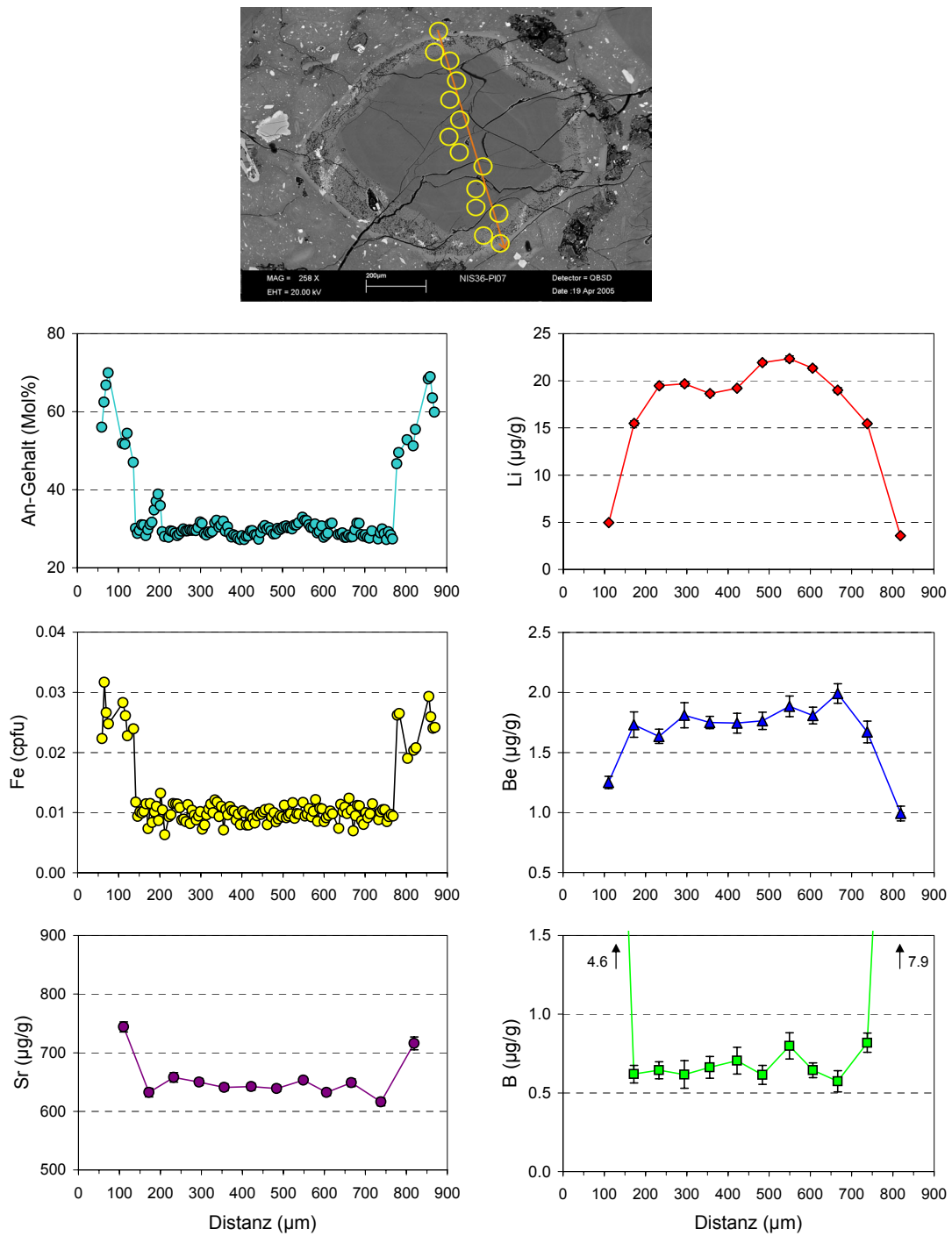
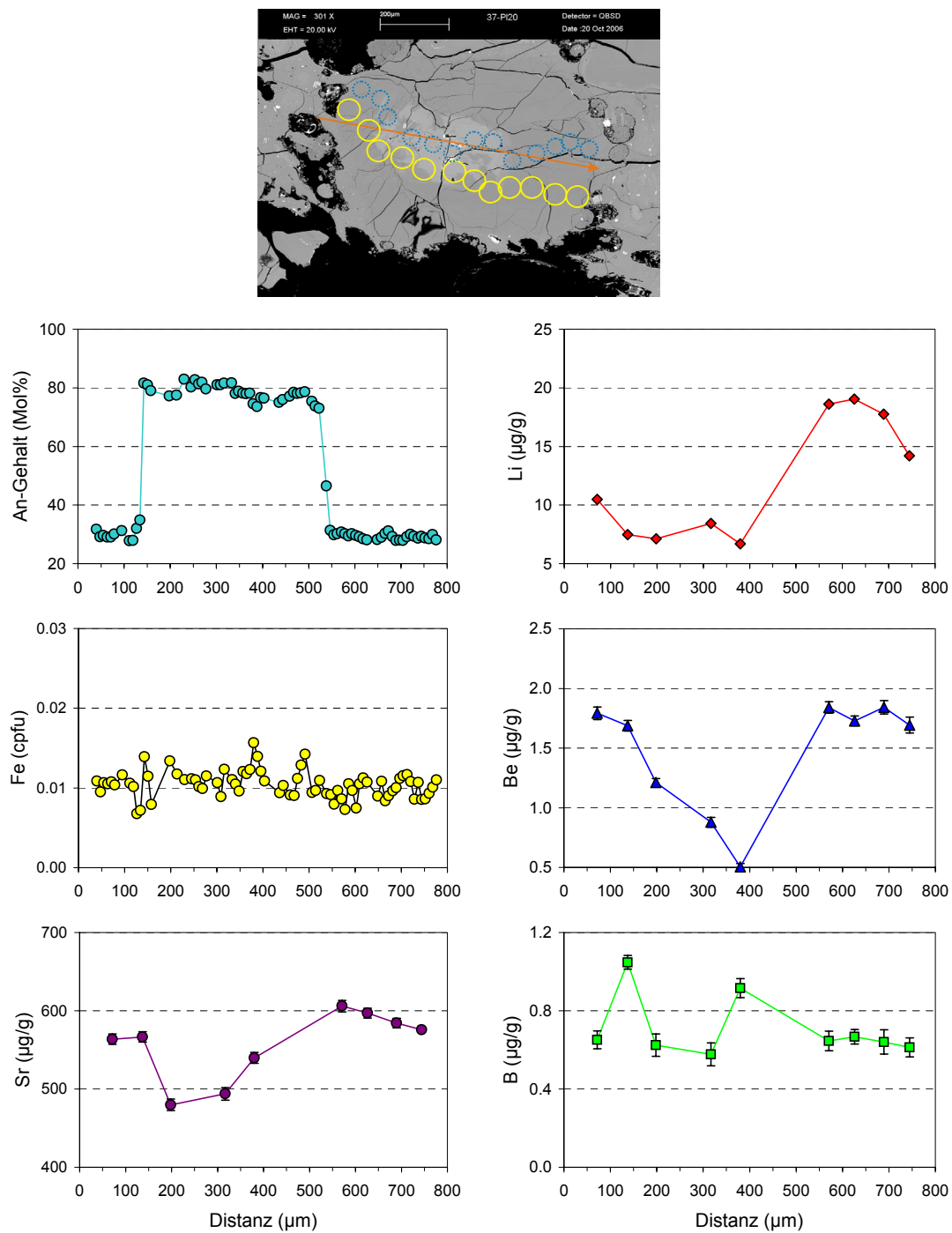


Abb. C.50. Plagioklas NIS36-P17b (PCD), Typ 4b.



**Abb. C.51.** Plagioklas NIS37-Pl20 (PCD), Typ 3a.

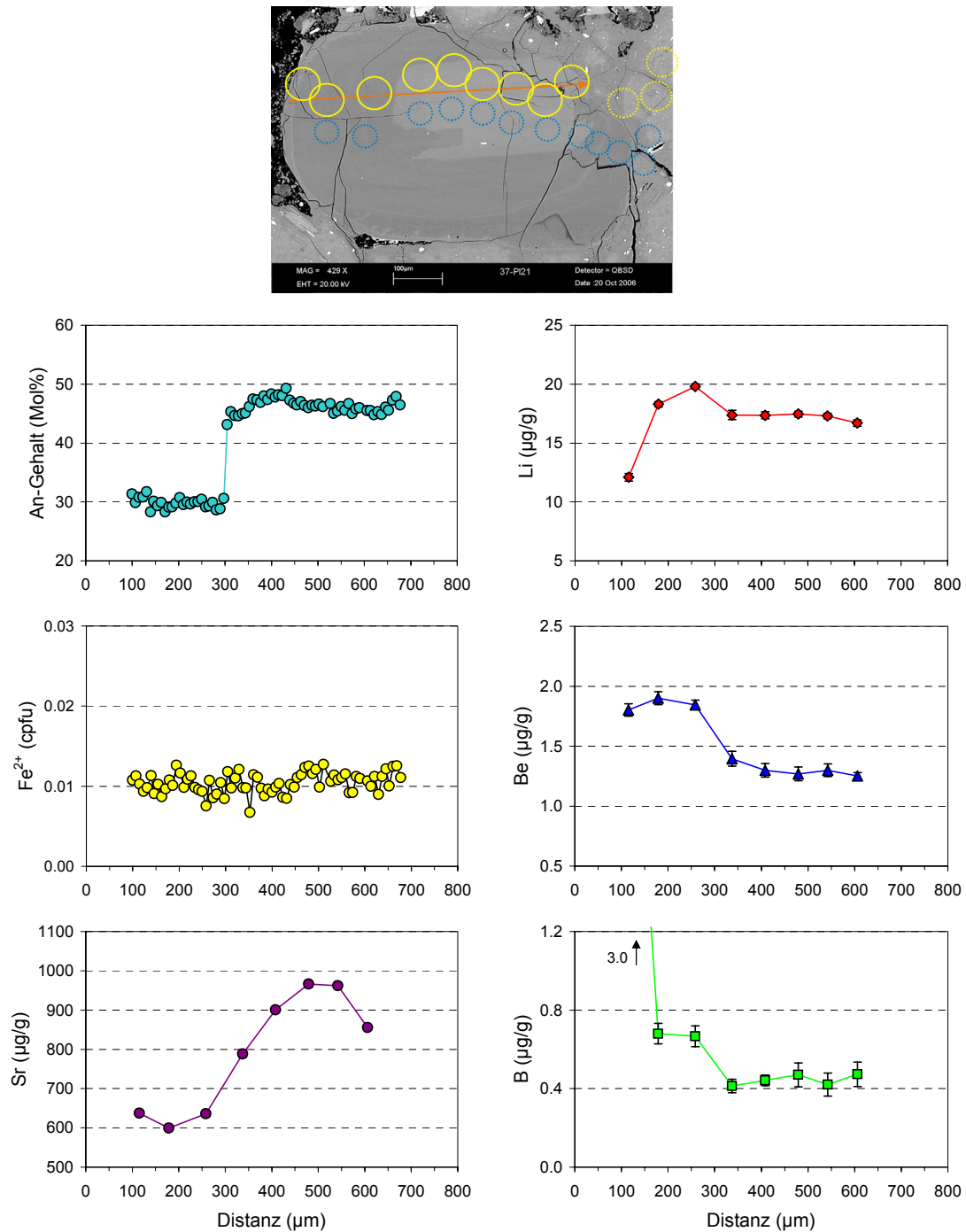
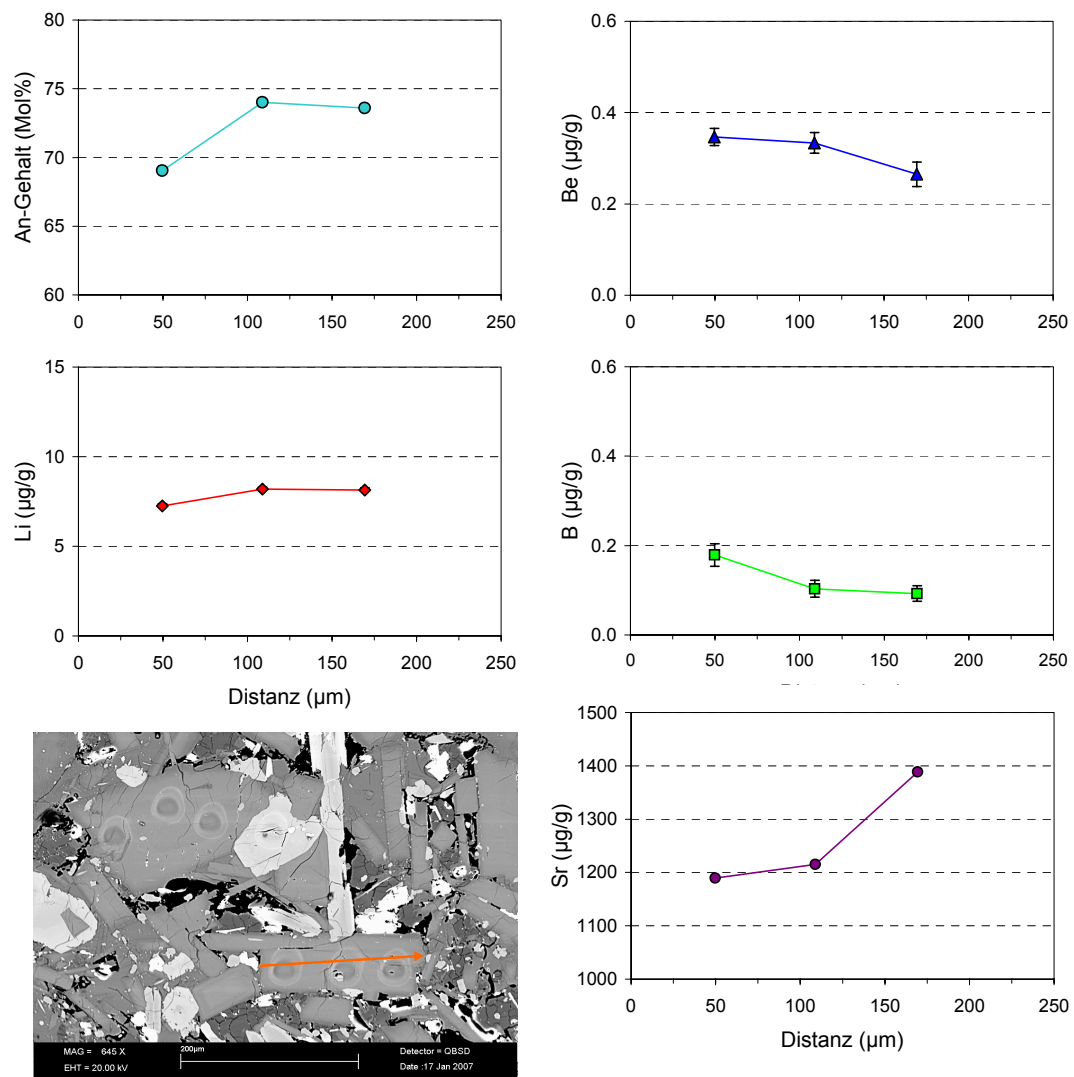


Abb. C.52. Plagioklas NIS37-PI21 (PCD), Typ 3a.



**Abb. C.53.** Plagioklas NIS37-Plenk1a (PCD) Einschluss, Typ 1.

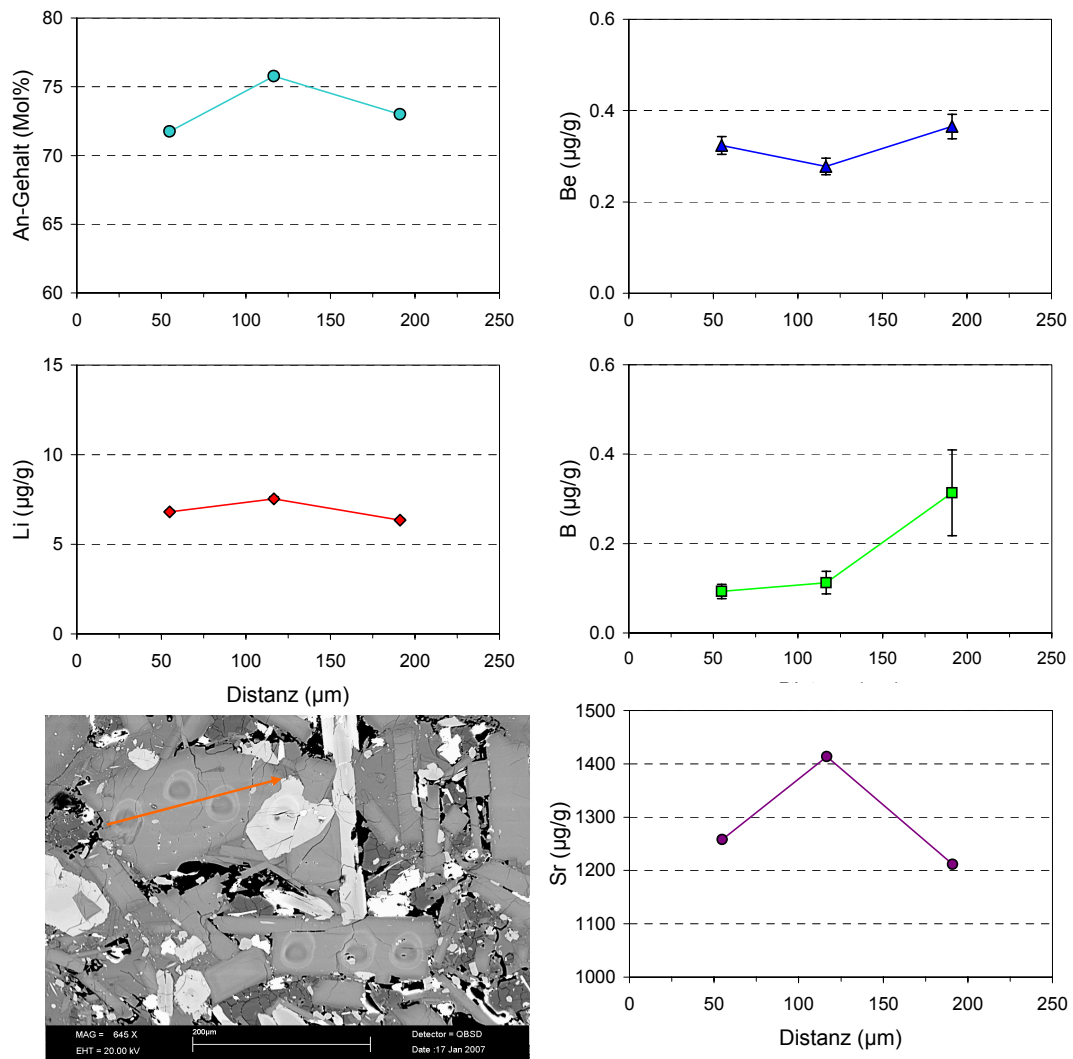
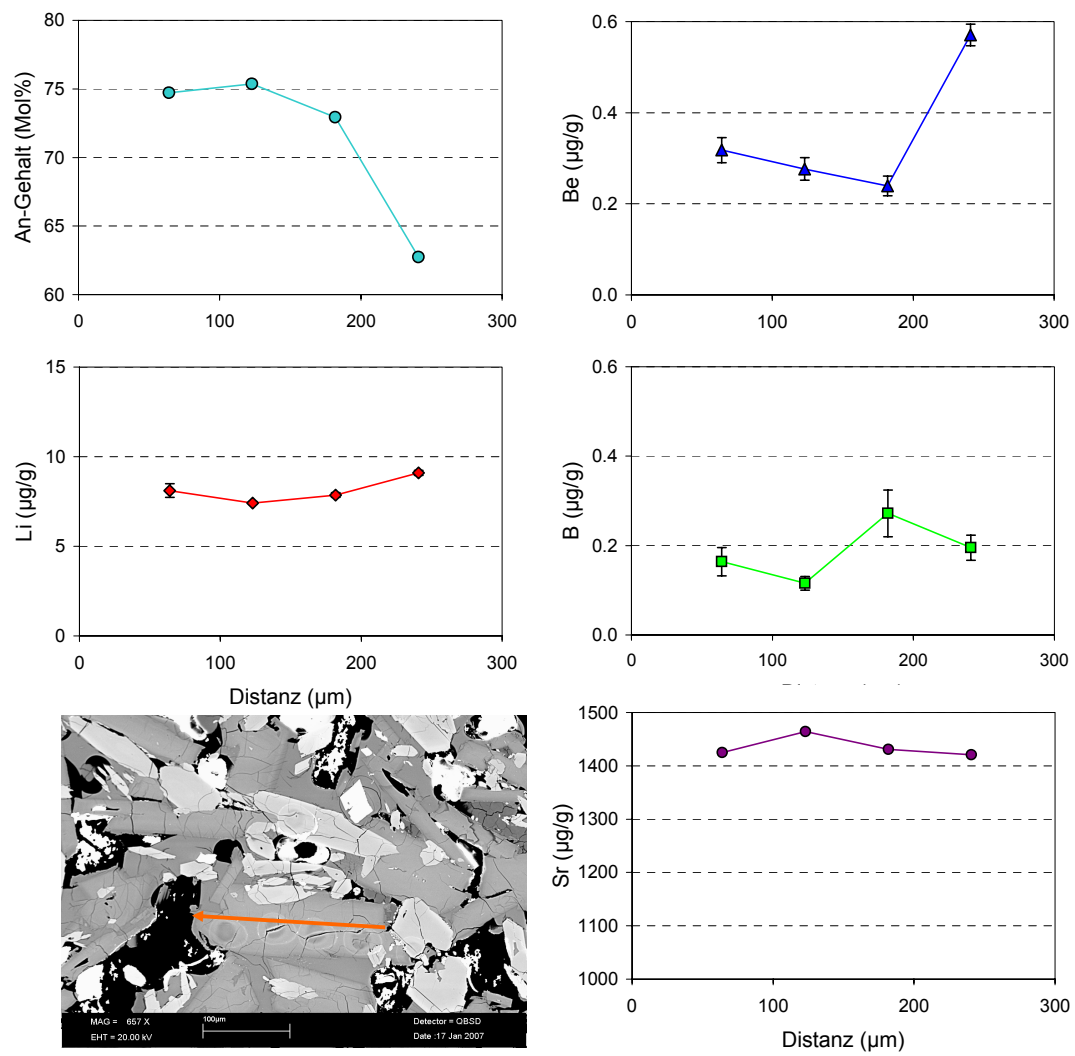


Abb. C.54. Plagioklas NIS37-Plenk1b (PCD) Einschluss, Typ 1.



**Abb. C.55.** Plagioklas NIS37-Plenk2 (PCD), Typ 1.



## **D. Datenträger mit allen geochemischen Analysen**





## E. Anmerkungen zum Titelbild

Die Abbildung auf dem Deckblatt stammt von einer Kylix (etwa 420-400 v. Chr., Staatliche Museen Berlin) und stellt Poseidon (Mitte) dar, der mit dem Giganten Polybotis (rechts) kämpft (Vougioukalakis, 1998). Gaia (links), die Mutter des Giganten, versucht ihrem Sohn zu helfen. Der Legende nach entstand Nisyros durch diesen Kampf zwischen Poseidon und Polybotis. Poseidon jagte Polybotis über das Meer nach Kos. Dort brach Poseidon mit seinem Dreizack ein Stück aus der Insel heraus und schleuderte es auf Polybotis. Dieses Stück entspricht der heutigen Insel Nisyros und der darunter begrabene Gigant bäumt sich gelegentlich auf, bringt die Erde zum beben und spuckt rotes Feuer.



- Hiermit erkläre ich, Iris Sonntag (geb. 08.05.1979 in Bad Soden am Taunus, Hessen), an Eides statt, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

- Ich, Iris Sonntag (geb. 08.05.1979 in Bad Soden am Taunus, Hessen), erkläre zudem an Eides statt, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt habe, dass ich die Dissertation nicht in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet habe und dass ich sie an keiner anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Heidelberg, den 21.12.2007